



Etude par spectroscopie optique non linéaire du couplage entre plasmon de surface de nanoparticules métalliques et excitation vibrationnelle de molécules adsorbées à leur surface

Laetitia Dalstein

► To cite this version:

Laetitia Dalstein. Etude par spectroscopie optique non linéaire du couplage entre plasmon de surface de nanoparticules métalliques et excitation vibrationnelle de molécules adsorbées à leur surface. Chimie-Physique [physics.chem-ph]. Université Paris Saclay (COMUE), 2015. Français. NNT : 2015SACLS222 . tel-01359179

HAL Id: tel-01359179

<https://theses.hal.science/tel-01359179>

Submitted on 2 Sep 2016

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

NNT : 2015SACLS222

THESE DE DOCTORAT
DE
L'UNIVERSITE PARIS-SACLAY
PREPAREE A
L'UNIVERSITE PARIS-SUD

ECOLE DOCTORALE N° 572 EDOM

Ondes et matières

Physique et chimie de la matière et des matériaux

Par

Mme Laetitia DALSTEIN

Etude par spectroscopie optique non linéaire du couplage entre plasmon de surface de nanoparticules métalliques et excitation vibrationnelle de molécules adsorbées à leur surface

Thèse présentée et soutenue à Orsay, le 14 décembre 2015 :

Composition du Jury :

M. Emmanuel BENICHOÛ
Mme Souhir BOUJDAY
M. Bertrand BUSSON
M. Jean-Jacques GREFFET
M. Bernard HUMBERT
M. Eric TYRODE

Professeur, Université Claude Bernard - Lyon 1
Maitre de conférences, Université Pierre et Marie Curie
Chargé de recherches Université Paris-Sud
Professeur, Université Paris Sud
Professeur, Université de Nantes
Professeur associé, Royal Institute of Technology

Rapporteur
Examinatrice
Directeur de thèse
Président
Rapporteur
Examineur

Introduction

Les nanoparticules métalliques occupent chaque jour une place plus importante, au laboratoire comme dans la vie quotidienne. En recherche fondamentale, on s'intéresse par exemple à leurs propriétés catalytiques tandis qu'en recherche appliquée on les utilise pour réaliser des (bio)capteurs de grande surface spécifique. D'une manière générale, ce sont les phénomènes se produisant à leur surface (réaction chimique, adsorption, reconnaissance moléculaire) qui les rendent attractives pour différentes applications. Analyser, comprendre et contrôler ces phénomènes est donc d'une importance cruciale.

Les techniques classiques d'investigation des surfaces planes ne sont pas adaptées à l'environnement complexe des matériaux nanostructurés, à l'exception de certaines comme le SERS (Surface Enhanced Raman Spectroscopy). L'étude de ce type d'interfaces requiert donc le développement d'outils dédiés.

Dans ce cadre, la spectroscopie vibrationnelle de génération de fréquence somme (SFG) apporte sa sensibilité et sa spécificité. Cette spectroscopie optique non linéaire repose sur l'interaction de deux faisceaux laser avec la matière (respectivement dans les domaines visible et infrarouge) pour générer l'onde à la fréquence somme des fréquences incidentes. Elle donne accès à une information chimique spécifique des interfaces, par résonance dans l'infrarouge avec certaines des transitions vibrationnelles moléculaires des espèces interfaciales. Il a été démontré depuis plusieurs années qu'elle permet d'analyser des molécules en surface de nanoparticules métalliques. Pour des nanoparticules possédant une résonance plasmon de surface (SPR, excitation collective des électrons) dans le domaine visible (or, argent, cuivre ou mixte), le projet de thèse consiste à coupler l'excitation du plasmon avec les phénomènes optiques non linéaires afin d'amplifier la réponse SFG, via leur composante dans le visible. Un tel couplage est probable et des expériences préliminaires semblent le confirmer, il n'a cependant jamais été mis en évidence et quantifié de façon claire.

Ce travail, réalisé au sein du Laboratoire de Chimie Physique, se situe à la frontière entre la chimie et la physique. Il a pour but d'améliorer une méthode de caractérisation chimique basée sur le phénomène physique de SFG, grâce au couplage avec un autre phénomène physique, la SPR. Les échantillons à évaluer sont quant à eux réalisés par synthèse chimique.

Le manuscrit, structuré en trois parties, retranscrit les différentes étapes de réflexion auxquelles j'ai dû faire face pour comprendre l'effet de la présence de nanoparticules sur la réponse vibrationnelle de génération de fréquence somme de molécules adsorbées à leur surface.

La première partie, qui se veut descriptive et illustrative, est dédiée à la compréhension théorique des deux phénomènes physico-chimiques qui nous intéressent. Le Chapitre 1 décrit les propriétés optiques (physique) des nanoparticules métalliques et plus particulièrement la résonance plasmon de surface (SPR), agrémenté de quelques exemples d'applications. Les influences de la taille, de la forme et de l'environnement des particules sont développées de manière phénoménologique. Pour chaque paramètre, un modèle analytique simple a été mis en œuvre afin de rendre compte de son effet.

Cette étude phénoménologique des propriétés optiques permet de sélectionner la taille et le métal pour la suite : ce seront des nanoparticules d'or sphériques de 15 nm de diamètre synthétisées par voie chimique. La SPR modifie les propriétés optiques du milieu extérieur et donc de l'environnement des molécules adsorbées à leur surface. L'étude des molécules elles-mêmes se fait par spectroscopie vibrationnelle (chimie). La description des techniques courantes de spectroscopie vibrationnelle (infrarouge et Raman) et non linéaire par génération de la fréquence somme (physico-chimique) fait l'objet du second chapitre, où je décris de manière simplifiée les différentes techniques et leur complémentarité. J'y détaille également les principes de la génération de fréquence somme, montre ses relations fortes avec l'infrarouge et le Raman pour terminer par expliquer sa mise en œuvre expérimentale dans le cadre de cette thèse.

La seconde partie de ce manuscrit détaille la deuxième étape de mon travail de thèse en expliquant les choix expérimentaux effectués. Elle répond à deux questions : comment caractériser les échantillons de travail d'un point de vue optique (physique) ? Comment assurer leur réalisation par voie chimique ? Ces deux questions sont intimement liées. D'une part, la méthode de caractérisation dépend directement des choix effectués pour leur fabrication. D'autre part, la vérification de l'adéquation de la structure des échantillons une fois réalisés nécessite une méthodologie d'analyse a posteriori. J'ai donc choisi de commencer par décrire la méthode de caractérisation des échantillons (Chapitre 3), connaissant leur structure par ailleurs : les nanoparticules seront déposées sur un substrat à base de silice, verre ou silicium. Ce Chapitre résume les étapes de réflexion qui ont été nécessaires pour comprendre et développer une approche personnelle de caractérisation optique adaptée spécifiquement à ces échantillons, en passant par des mesures expérimentales en spectroscopie UV-visible en réflexion et en transmission, suivies de leurs quantification et modélisation. La réalisation et la conception des interfaces à base de nanoparticules d'or font l'objet du Chapitre 4. Deux protocoles différents ont été utilisés et développés en

parallèle, soit dans le cadre d'une collaboration avec Maroua Ben Haddada et Souhir Boujday du Laboratoire de Réactivité des Surfaces (LRS), soit par l'optimisation du protocole déjà maîtrisé dans l'équipe. Cette seconde partie est essentielle pour la compréhension de l'influence des nanoparticules sur les signaux non linéaires moléculaires. Il est important de réaliser de manière contrôlée des échantillons stables et robustes, ainsi que de pouvoir les caractériser de manière fiable.

La dernière partie de cette thèse regroupe les résultats obtenus d'un point de vue chimique, optique et structural. Le Chapitre 5 présente la caractérisation chimique complète des interfaces composées de silicium et de nanoparticules d'or. Une étude spectroscopique par infrarouge, Raman et SFG des constituants et des échantillons révèle la présence dans la couche organique de greffage de groupements méthyles résultant d'une réaction de silanisation incomplète. La stabilité chimique des interfaces en fonction du temps et la caractérisation de la qualité de fonctionnalisation des particules par des thiols est étudiée. Ces études permettent de définir l'état chimique de nos interfaces nanostructurées.

Le Chapitre 6 présente le lien entre les caractérisations optiques et microscopiques de ce type d'interface. Les deux méthodes d'analyse (UV-visible et SFG) permettent d'obtenir des grandeurs quantitatives et des critères de qualité optique sur les dépôts de nanoparticules d'or. La modélisation des spectres UV-visible permet une étude temporelle de la stabilité des dépôts. Le lien entre les spectroscopies linéaire et non linéaire est démontré par la relation de proportionnalité entre leurs réponses respectives dans la gamme visible. Le Chapitre 7 est consacré à la quantification de l'effet de la présence des nanoparticules d'or sur la réponse vibrationnelle de molécules adsorbées à leur surface, par comparaison avec d'autres substrats métalliques (or ou platine plans). Cette comparaison permet de déterminer de façon fine des facteurs d'amplification en concordance avec les résultats d'une modélisation simple de la plasmonique en jeu dans ces interfaces.

Table des matières

Introduction	i
Table des figures	ix
Liste des tableaux	xv
Lexique, abréviations	xvii
 I Éléments théoriques	 1
1 Propriétés optiques des nanoparticules métalliques	3
1.1 Historique et Applications	5
1.2 Réponse optique des nanoparticules en solution	8
1.2.1 Modèle de diffusion Rayleigh	9
1.2.2 Fonction diélectrique	11
1.3 Effet de la taille et dispersion	13
1.3.1 Effet de la taille	13
1.3.2 Prise en compte de la dispersion en taille	16
1.4 Influence de l'environnement	17
1.4.1 Cas d'un milieu homogène	17
1.4.2 Nanoparticules sur un substrat	18
1.4.3 Théorie des milieux effectifs	19
1.4.4 Prise en compte des interactions mutuelles	21
1.5 Influence de la forme : cas de l'ellipsoïde et du cylindre	24
1.5.1 Expressions générales	24
1.5.2 Exemples expérimentaux	25
1.5.3 Cas du cylindre	26
 2 Spectroscopies vibrationnelles	 29
2.1 Techniques de spectroscopie vibrationnelle	31
2.1.1 Absorption Infrarouge	32

2.1.2	Diffusion Raman	35
2.1.3	Spectroscopie exaltée de surface	38
2.1.4	Spectroscopie optique non linéaire d'ordre deux	39
2.2	Génération de fréquence somme (et différence)	40
2.2.1	Éléments théoriques d'optique non linéaire	41
2.2.2	Intensité de génération de la fréquence somme	43
2.2.3	Facteurs de Fresnel	44
2.3	Mise en œuvre expérimentale de la SFG	45
2.3.1	Sources visible et infrarouge	45
2.3.2	Détection de photons SFG	49
2.3.3	Modélisation d'un spectre	51
2.4	Récapitulatif	52

II Mise en œuvre pratique 55

3 Spectroscopie plasmonique pour la caractérisation structurale 57

3.1	Spectroscopie UV-visible de nanoparticules d'or déposées	57
3.1.1	Cas du verre	59
3.1.2	Cas du silicium	69
3.2	Modélisation des spectres UV-visible mesurés	72
3.2.1	Cas du silicium	73
3.2.2	Cas du verre	78
3.3	Modélisation intégrale des échantillons	80
3.4	Conclusion	82

4 Conception et réalisation des interfaces 85

4.1	Synthèse des nanoparticules	86
4.1.1	Méthode de Frens : Protocole de la synthèse des AuNPs par voie chimique au citrate	87
4.1.2	Protocole de la synthèse des AuNPs par voie chimique citrate/acide tannique	88
4.1.3	Caractérisation des solutions colloïdales	89
4.2	Stratégie d'immobilisation des nanoparticules sur un substrat : fonctionnalisation chimique de surface	91
4.2.1	Fonctionnalisation de surface	93
4.2.2	Fonctionnalisation des surfaces de silicium	94
4.2.3	Préparation des surfaces	95
4.3	Silanisation et greffage des nanoparticules	96
4.3.1	Utilisation d'un solvant anhydre	96

4.3.2	Utilisation d'un solvant alternatif : le méthanol	97
4.4	Optimisation du protocole en solvant méthanol	98
4.4.1	Étude préliminaire : influence de la température de la solution colloïdale	98
4.4.2	Effet de la concentration	99
4.4.3	Effet du temps de silanisation	100
4.4.4	Effet du temps de greffage	102
4.4.5	Effet de la température	103
4.5	Fonctionnalisation moléculaire	104
III	Résultats expérimentaux	109
5	Caractérisation chimique des interfaces	111
5.1	Introduction	112
5.1.1	Analyse vibrationnelle des constituants	113
5.1.2	Analyse vibrationnelle in situ	118
5.1.3	Éléments bibliographiques	121
5.2	Étude des interfaces Si/silane/AuNP/citrate par SFG	122
5.3	Effet de la fonctionnalisation	127
5.4	Effet de la longueur de chaîne	131
5.5	Effet du temps sur la structure	134
5.6	Conclusion	137
6	Caractérisations optique et morphologique des interfaces	139
6.1	Caractérisations des dépôts	139
6.1.1	Caractérisation MEB	140
6.1.2	Caractérisation optique	147
6.1.3	Corrélation MEB/UV-visible	147
6.2	Modélisation des résultats expérimentaux	149
6.3	Stabilité des dépôts de AuNPs dans le temps	153
6.4	Densité et optique non linéaire	155
7	Réponse optique non linéaire des interfaces	163
7.1	Effet de la présence des nanoparticules	164
7.1.1	Données expérimentales	164
7.1.2	Analyse des données	167
7.2	Réponse optique non linéaire d'une interface Pt/thiols	171
7.3	Effet des transitions interbandes : interface Au/thiols	176

7.4	Influence des facteurs de Fresnel et des réponses non résonantes sur les spectres SFG : amplitudes et déphasages	178
7.4.1	Interface Pt/thiols	180
7.4.2	Interface Au/thiols	181
7.4.3	Interface Si/silane/AuNPs/thiols	183
7.5	Effet d'amplification par les nanoparticules	186
7.5.1	Effet de la taille nanométrique	186
7.5.2	Effet de la longueur d'onde visible	190
7.6	Conclusion	194
Conclusion		197
IV Annexes		201
A Modélisation des permittivités diélectriques		203
A.1	Cas de l'or	203
A.2	Cas du silicium	204
A.3	Cas du verre	205
A.4	Cas du platine	206
B Symétries et susceptibilité d'ordre 2		207
B.1	Milieus centrosymétriques	207
B.2	Blende, un milieu non centrosymétrique	207
B.3	Susceptibilité des échantillons plans	207
C Microscopie Électronique à Balayage		209
C.1	Technique	209
C.2	Informations obtenues	209
D Modes vibratoires d'élongation de CH₂ et CH₃		211
Bibliographie		215

Table des figures

1.1	Photographies de l'or massif et nanostructuré	4
1.2	Photographies de la coupe de Lycurgus	5
1.3	Photographie de vitraux de la Cathédrale de Metz	6
1.4	Fonctionnalisations chimiques de nanoparticules	6
1.5	Applications des AuNPs dans le domaine de la biologie	8
1.6	Résonance plasmon de surface localisée dans un métal noble.	8
1.7	Modélisation d'une nanoparticule sphérique	9
1.8	Transitions électroniques métalliques	11
1.9	Absorbance UV-visible d'une solution colloïdale d'or	13
1.10	Spectres d'extinction de nanoparticules d'or	13
1.11	Évolution de la longueur d'onde de résonance en fonction du rayon	14
1.12	Évolution de la couleur en fonction du rayon	14
1.13	Absorbances calculées pour des nanoparticules sphériques d'or	15
1.14	Évolution de la longueur d'onde de résonance en fonction du rayon	16
1.15	Section efficace d'absorption effective : influence de la dispersion	17
1.16	Section efficace d'absorption : influence du milieu	18
1.17	Section efficace d'absorption : influence du substrat	19
1.18	Régimes effectifs	19
1.19	Théories des milieux effectifs	20
1.20	Description de la cellule unité pour la théorie de Maxwell-Garnett.	20
1.21	Description de la cellule unité pour la théorie de Bruggeman.	21
1.22	Configuration géométrique de deux nanoparticules d'or	22
1.23	Évolution de la section efficace d'extinction : effet du nombre de particules	23
1.24	Géométrie d'un ellipsoïde	24
1.25	Photographie de solutions contenant des nanobâtonnets d'or	26
1.26	Sections efficaces d'extinction calculées pour trois types de bâtonnets	26
2.1	Niveaux d'énergie d'une molécule	30
2.2	Modes de vibration d'une molécule	31
2.3	Absorption Infrarouge	32
2.4	Spectres infrarouges en absorbance de l'APTES et du CNPTClS	34

2.5	Formules topologiques de l'APTES et du CNPTClS	34
2.6	Origine des diffusions Rayleigh et Raman.	35
2.7	Spectre Raman du citrate en solution aqueuse saturée	37
2.8	Spectres Raman et SERS d'une monocouche d'APTES	39
2.9	Illustrations des processus SFG et DFG.	40
2.10	Directions et polarisations des faisceaux SFG, vis, IR	42
2.11	Modèle à trois couches d'une interface.	44
2.12	Représentation d'un milieu anisotrope uniaxe	46
2.13	Représentation de l'accord de phase	46
2.14	Principe de fonctionnement du LiNbO ₃	47
2.15	Schéma de l'OPO infrarouge.	47
2.16	Principe de fonctionnement de l'association BBO-LBO-BBO.	48
2.17	Schéma de l'OPO visible.	48
2.18	Schéma de principe du montage SFG.	50
2.19	Illustrations des processus de spectroscopies vibrationnelles.	53
3.1	Définitions des polarisations s et p	58
3.2	Structure schématique des échantillons excités en polarisation s	59
3.3	Structure schématique des échantillons excités en polarisation p	59
3.4	Photographie de l'échantillon standard.	59
3.5	Image de microscopie électronique à balayage de l'échantillon étudié.	60
3.6	Photographie de l'accessoire VATA.	60
3.7	Spectres UV-visible en transmission ($\theta=0^\circ$, s et p)	61
3.8	Spectres UV-visible en transmission ($\theta=55^\circ$, s et p)	62
3.9	Spectres UV-visible en fonction de θ (p)	62
3.10	Spectres UV-visible en fonction de θ (s)	63
3.11	Spectres UV-visible du verre ($\theta=55^\circ$, p) et de la solution colloïdale	64
3.12	Méthode d'évaluation du taux d'agrégats.	65
3.13	Méthode d'évaluation de l'intensité plasmonique.	65
3.14	Photographies des accessoires de mesures UV-visible en réflexion	66
3.15	Spectre UV-visible en réflexion ($\theta=4^\circ$)	67
3.16	Comparaison des spectres UV-visible en réflexion et transmission	67
3.17	Spectres UV-visible en réflexion ($\theta \leq \theta_B$, p)	68
3.18	Spectres UV-visible en réflexion ($\theta \geq \theta_B$, p)	69
3.19	Spectres UV-visible en réflexion en fonction de θ (s)	69
3.20	Spectres UV-visible de deux substrats en silicium ($\theta=4^\circ$)	70
3.21	Spectres UV-visible de deux substrats en silicium ($\theta=55^\circ$, p)	71
3.22	Définitions des grandeurs A_{505} et A_{800}	71
3.23	Modèle à trois couches de surfaces nanostructurées.	72

3.24	Évolution des réflectivités différentielles	74
3.25	Évolution de la position et de l'intensité de la résonance plasmon	75
3.26	Évolution des réflectivités en fonction de l'angle d'incidence (s)	76
3.27	Spectres UV-visible pour différents angles d'incidence (s)	76
3.28	Évolution des réflectivités différentielles : effet du couplage	77
3.29	Évolution des réflectivités différentielles : effet de la densité	78
3.30	Évolution des réflectivités différentielles (p)	79
3.31	Évolution des réflectivité différentielles : effet de l'angle d'incidence (s)	80
3.32	Cartographie du champ électrique	81
3.33	Mesures expérimentales et résultats de la modélisation	82
4.1	Ion tétrachloraurique, citrate et acide tannique	87
4.2	Synthèse des nanoparticules d'or par la voie chimique citrate.	88
4.3	Évolution de la couleur de la solution lors de la synthèse	88
4.4	Spectres UV-visible obtenus avec les deux protocoles de synthèse.	89
4.5	Images de microscopie électronique de nanoparticules d'or synthétisées	90
4.6	Distribution en taille des nanoparticules d'or synthétisées	90
4.7	Microscopie électronique en transmission de nanoparticules d'or	91
4.8	Réflectivité optique du silicium utilisé	93
4.9	Schéma de construction d'une monocouche auto-assemblée.	94
4.10	Schéma des greffages électrostatique et covalent des nanoparticules	95
4.11	Formules topologiques de l'APTES et du MUA	96
4.12	Spectres UV-visible en fonction de T_{Au}	99
4.13	Spectres UV-visible en fonction de la concentration d'APTES	100
4.14	\mathfrak{T}_a et \mathfrak{I}_p pour différentes concentrations d'APTES	100
4.15	Spectres UV-visible en fonction du temps de trempage dans l'APTES	101
4.16	Évolution de \mathfrak{T}_a et de \mathfrak{I}_p en fonction du temps t	101
4.17	Spectres UV-visible en fonction du temps t_{Au}	102
4.18	Évolution de \mathfrak{T}_a et de \mathfrak{I}_p en fonction du temps t_{Au}	103
4.19	Spectres UV-visible en fonction de la température T	104
4.20	Représentation topologique du dodécaneethiol (DDT).	105
4.21	Image AFM prise après fonctionnalisation sans l'étape de séchage	105
4.22	Synthèse des étapes de fixation des AuNPs	106
5.1	Schéma des deux types d'échantillons	112
5.2	Spectres SFG d'échantillons de la série LRS	113
5.3	Spectres Infrarouge et SFG de la molécule de DDT greffée sur de l'or	114
5.4	Spectres Infrarouge de l'APTES et de l'acide tannique	115
5.5	Spectres Infrarouge et Raman du citrate et Infrarouge de l'acide tannique	115
5.6	Spectre Infrarouge d'une solution colloïdale de AuNPs	116

5.7	Spectres Infrarouges du trisodium citrate en fonction du pH.	116
5.8	Spectre Raman des échantillons 42-6 et 42-12.	119
5.9	Spectres Infrarouges des échantillons 42-6 et 42-12	120
5.10	Spectres Infrarouges des différentes étapes de préparation des échantillons .	121
5.11	Spectres SFG des échantillons 42-6 et 42-12 à 670 nm	123
5.12	Schéma topologique de la molécule de thiophénol.	124
5.13	Spectres SFG d'un échantillon (42-3) avec et sans thiophénol	124
5.14	Spectres SFG des interfaces Si/APTES et Si/APTES/AuNPs/citrate . . .	125
5.15	Spectres SFG d'une interface Si/APTES/AuNPs	126
5.16	Schéma d'une couche d'APTES	127
5.17	Comparaison de spectres SFG avant et après fonctionnalisation au DDT .	128
5.18	Spectres SFG après fonctionnalisation courte au DDT	129
5.19	Spectres SFG après fonctionnalisation longue au DDT	130
5.20	Spectres SFG d'une interface Si/APTES/AuNPs	131
5.21	Spectres SFG après fonctionnalisation par différents thiols	132
5.22	Spectres SFG avant et après fonctionnalisation au propanethiol.	133
5.23	Spectres SFG après fonctionnalisation au DDT et au propanethiol	134
5.24	Spectres SFG après fonctionnalisation (frais) et après 48 h	135
5.25	Évolution des spectres SFG au cours du temps	136
6.1	Images MEB de l'échantillon 42-1 de la série LRS	142
6.2	Images MEB de l'échantillon 42-2 de la série LRS	142
6.3	Images MEB de l'échantillon 42-3 de la série LRS	143
6.4	Images MEB de l'échantillon 42-4 de la série LRS	143
6.5	Images MEB de l'échantillon 42-5 de la série LRS	143
6.6	Images MEB de l'échantillon 42-6 de la série LRS	144
6.7	Images MEB de l'échantillon 42-7 de la série LRS	144
6.8	Images MEB de l'échantillon 42-8 de la série LRS	144
6.9	Images MEB de l'échantillon 42-9 de la série LRS	145
6.10	Images MEB de l'échantillon 42-10 de la série LRS	145
6.11	Images MEB de l'échantillon 42-11 de la série LRS	146
6.12	Images MEB de l'échantillon 42-12 de la série LRS	146
6.13	Spectres UV-visible des échantillons de la série LRS	147
6.14	Classification des échantillons de la série LRS via A_{800}	148
6.15	Corrélation entre mesures UV-visible et MEB	148
6.16	Spectres UV-visible mesurés et calculés pour l'échantillon 42-8	149
6.17	Spectres UV-visible de l'échantillon 42-8 pour différentes tailles et densités	150
6.18	Spectres UV-visible de l'échantillon 42-8 pour différents angles	151
6.19	Spectres UV-visible de l'échantillon 42-3 pour différentes tailles et densités	152

6.20	Spectres UV-visible calculés de l'échantillon 42-3 pour différents paramètres	152
6.21	Comparaison entre les mesures expérimentales et les différents modèles	153
6.22	Spectres UV-visible à différentes étapes expérimentales	154
6.23	Évolution de la densité en fonction du temps	155
6.24	MEB et UV-visible des surfaces de silicium après dépôt des AuNPs	156
6.25	Spectres SFG de quatre échantillons types	157
6.26	Rapport NR/R en fonction de $(A_{505})^2$.	159
6.27	Spectres UV-visible de deux échantillons tests.	160
6.28	Spectres SFG de deux échantillons tests à la longueur d'onde de 650 nm	161
7.1	Spectres SFG et UV-visible d'un échantillon Si/MUA/AuNPs/DDT	165
7.2	Spectres SFG d'un échantillon Si/MUA/AuNPS	169
7.3	Ajustement des spectres SFG d'un échantillon Si/MUA/AuNPS/DDT	170
7.4	Évolution du déphasage φ	170
7.5	Spectres SFG d'un échantillon Pt/DDT	172
7.6	Cartographie 2D de l'interface Pt/DDT	173
7.7	Ajustement des spectres SFG pour l'interface Pt/DDT	174
7.8	Évolution des rapports B_j/A pour l'interface Pt/DDT	175
7.9	Cartographie 2D normalisée par A de l'interface Pt/DDT	175
7.10	Cartographie SFG d'une interface Au/DDT.	176
7.11	Ajustement des spectres SFG d'une interface Au/DDT	177
7.12	Évolution des rapports B_j/A pour l'interface Au/DDT	178
7.13	Facteurs de Fresnel pour l'interface Pt/thiol	180
7.14	Permittivité diélectrique du platine : module et phase	181
7.15	Facteurs de Fresnel pour l'interface Au/thiol	182
7.16	Évolution du déphasage $\Delta\varphi$ pour l'interface Au/thiols	183
7.17	Facteurs de Fresnel pour l'interface Si/AuNPs/thiols	184
7.18	Permittivité diélectrique du silicium : module et phase	185
7.19	Évolution du déphasage $\Delta\varphi$ et de γ_{Au} pour l'interface Si/AuNPs/thiols	186
7.20	Cartographies SFG pour l'or plan et les nanoparticules.	187
7.21	Comparaison des paramètres d'ajustement pour Au et AuNPs	188
7.22	Évolution du facteur F en fonction de la longueur d'onde visible incidente.	190
7.23	Configuration géométrique considérée pour le calcul des champs électriques.	191
7.24	Champs électriques locaux à proximité d'une nanoparticule d'or.	192
7.25	Facteur d'amplification local f à proximité d'une nanoparticule d'or	192
7.26	f en fonction de la distance et de la longueur d'onde.	193
7.27	Configuration géométrique du DDT à la surface d'une AuNP.	193
7.28	f en fonction des longueurs d'onde visible et SFG	194
A.1	Permittivité diélectrique de l'or.	204

A.2	Indice du Silicium.	205
A.3	Indice du verre.	206
A.4	Indice du Platine.	206
D.1	Représentation des modes normaux de CH_2 et de CH_3	211
D.2	Levée de la quasi-dégénérescence des modes voisins ω et ω	212

Liste des tableaux

1.1	Caractéristiques énergétiques des principaux métaux nobles.	12
2.1	Types de transitions moléculaires ou électroniques	29
2.2	Valeurs de la susceptibilité non linéaire d'ordre 2	41
4.1	Photographies des échantillons en fonction de la température T_{Au}	98
4.2	Conditions standards pour la réalisation des échantillons.	99
4.3	Conditions utilisées pour la réalisation des échantillons.	101
4.4	Conditions optimales pour la réalisation des échantillons.	104
5.1	Vibrations SFG des chaînes alcanes.	114
5.2	Vibrations SFG des différents constituants de la sous-couche de greffage . .	118
5.3	Vibrations SFG des interfaces Si/APTES et Si/APTES/AuNPs	126
6.1	Identification et caractéristiques des échantillons de la série LRS	140
6.2	Conditions expérimentales des mesures UV-visible	154
6.3	Densité surfacique et distance moyenne de quatre échantillons types	157
6.4	Rapport SFG NR/R et densité de surface de quatre échantillons types . . .	158
6.5	Caractéristiques des échantillons tests	160
7.1	Paramètres d'ajustement des amplitudes (A et B_j) pour Au et AuNPs. . .	188

Lexique, abréviations

A	AFM	Atomic Force Microscopy
	APTES	(3-aminopropyl)triethoxysilane
	as	élongation antisymétrique
	AsGa	arséniure de gallium
	ATR	Attenuated Total Reflection
	Au	Or
	AuNP(s)	nanoparticule(s) d'or
B	BBO	cristal de β -BaB ₂ O ₄
C	CMR	cancérogène, mutagène, reprotoxique
	CNPTCIS	(3-cyanopropyl)trichlorosilane
D	DDA	Discrete Dipole Approximation
	DDT	dodécane-thiol
	DFG	génération de fréquence-différence
E	Eau UP	eau ultra-pure (distillée puis filtrée) de conductivité 18 M Ω .cm
	EDC	N-(3-diméthylaminopropyl)-N'-éthylcarbodiimide hydrochloride
F	FTIR	Fourier Transform InfraRed
	FR	résonance de Fermi
I	IEF	Institut d'Electronique Fondamentale
	INSP	Institut des NanoSciences de Paris
	IR	infrarouge
L	LBO	cristal de triborate de lithium LiB ₃ O ₅
	LCP	Laboratoire de Chimie Physique
	LiNbO ₃	cristal de niobate de lithium
	LRS	Laboratoire de Réactivité de Surface
M	M (unité)	molaire (mol. ⁻¹)
	MEB	microscopie électronique à balayage
	MUA	acide mercaptoundecanoïque
N	NHS	N-hydroxysuccinimide
	NR	Non Résonant
O	ODT	octadécane-thiol
	OPO	oscillateur paramétrique optique
P	<i>p</i>	polarisation <i>p</i> , parallèle au plan d'incidence
	Piranha	mélange de peroxyde d'hydrogène 30% (1/4) et d'acide sulfurique 96% (3/4)
	PM-IRRAS	Polarization Modulation Infrared Reflection Absorption Spectroscopy
	Pt	Platine
R	R	Résonant
S	<i>s</i>	polarisation <i>s</i> , perpendiculaire au plan d'incidence
	ss	élongation symétrique
	SAM(S)	monocouche(s) auto-assemblée(s), Self Assembled Monolayer(s)
	SEIRA	Surface-Enhanced Infra-Red Absorption
	SERS	Surface-Enhanced Raman Spectroscopy
	SFG	génération de fréquence-somme
	SHG	génération du second harmonique (doublage de fréquence)
	Si	silicium
	SPR	résonance plasmon de surface
	TE	Transverse électrique
T	TEM	microscopie électronique à transmission
	TM	Transverse magnétique
U	UPMC	Université Pierre et Marie Curie
V	VATA	Variable Angle Transmission Accessory
Z	ZnS	sulfure de Zinc

Première partie

Le cœur des nanoparticules et des spectroscopies vibrationnelles : éléments théoriques

Chapitre 1

Propriétés optiques des nanoparticules métalliques

Ce chapitre a pour but de présenter les propriétés optiques des nanoparticules métalliques (or, argent, cuivre, platine) qui sont des objets dont la taille est comprise entre le nanomètre et la centaine de nanomètres (nm)¹. Une nanoparticule contient donc un nombre fini d'atomes (entre le millier et le million d'atomes en fonction de sa taille). Grâce à sa constitution particulière, elle présente des propriétés physiques spécifiques par rapport à celles du métal massif correspondant, à savoir :

- une structure électronique intermédiaire entre celle d'un atome ou d'une petite molécule (états discrets d'énergie décrits par la physique quantique) et celle du métal massif (structure de bandes d'énergie relevant de la physique des solides).
- des propriétés thermodynamiques différentes telles que la température de fusion [1] (1063°C pour l'or massif contre 300°C pour une nanoparticule d'or de 2,5 nm de rayon par exemple)
- des propriétés optiques particulières comme la résonance plasmon de surface localisé, qui nous intéressera par la suite.

Le plasmon de surface localisé peut être décrit comme une oscillation collective des électrons libres d'un métal excité par une onde électromagnétique incidente. Ce phénomène d'oscillation plasma fut étudié dans les années 1920 par les physiciens américains Tonks et Langmuir [2] dans les gaz ionisés. La nanoparticule est alors considérée comme un plasma électronique confiné, c'est à dire un gaz d'électrons se déplaçant librement et soumis à un champ électromagnétique extérieur oscillant. Lorsque la longueur d'onde de ce champ est beaucoup plus grande que la taille de la particule (au moins un facteur 10), tous les électrons libres de la bande de conduction subissent l'influence du même champ local. Ils oscillent en phase devient lorsque la fréquence de l'onde incidente correspond à leur fréquence propre d'oscillation ; il se produit alors un phénomène de résonance,

1. 1 nm = 10⁻⁹ m

appelé résonance plasmon de surface localisé (SPR, Surface Plasmon Resonance). Pour des particules sphériques de métaux de transition : or, cuivre et argent, elle est présente dans la gamme spectrale visible. La SPR explique la coloration particulière des solutions contenant ces nanoparticules (FIGURE 1.1(a)), ainsi que l'aspect visuel des milieux dans lesquels elles sont incorporées (FIGURES 1.2 et 1.3). Typiquement, des nanoparticules sphériques d'or de 20 nm de diamètre en solution aqueuse présentent une SPR dont le maximum d'absorption est situé à une longueur d'onde d'environ 520 nm dans l'eau (absorption dans le vert). La solution les contenant nous apparaît donc de couleur rouge rubis (FIGURE 1.1(a)). L'or sous forme de nanoparticules perd donc sa couleur dorée caractéristique (FIGURE 1.1(b)), due aux transitions électroniques interbandes entre la bande de valence et la bande de conduction (voir FIGURE 1.8). La fréquence de la SPR dépend de la nature du métal, de la taille et de la forme de la particule, des propriétés diélectriques du substrat ou du milieu environnant ainsi que des interactions inter-particules. Il est possible de modifier ces différents paramètres pour contrôler la position en longueur d'onde de la SPR dans tout le domaine spectral visible jusque dans le proche infrarouge.



FIGURE 1.1 – Photographies de l'or sous deux formes : (a) solution aqueuse de nanoparticules sphériques de 20 nm de diamètre et (b) à l'état massif.

La position de la SPR est facilement mesurable en spectroscopie UV-visible alors que sa mise en équation est plus délicate car elle combine l'électromagnétisme et la physique des solides.

Ce chapitre se compose de cinq parties. Après un bref historique sur l'utilisation des nanoparticules métalliques et leurs applications contemporaines (1.1), je présenterai une description quantitative des propriétés optiques des nanoparticules métalliques en solution (1.2), puis l'influence de leur taille (1.3) et de leur environnement : milieu extérieur, présence de substrat et interaction entre particules (1.4). Finalement, je détaillerai le cas le plus simple de changement des propriétés optiques dû à la forme des objets : celui des ellipsoïdes (1.5).

1.1 Historique et Applications

La première trace de l'utilisation de nanoparticules métalliques remonte au IV^e siècle après J-C. avec la coupe romaine de Lycurgus (FIGURE 1.2). Cette coupe a été étudiée par de nombreuses équipes de recherche afin de connaître sa constitution pour expliquer sa réponse optique particulière [3, 4, 5, 6]. En effet, quand la coupe, constituée de verre, est éclairée de l'extérieur (la lumière est réfléchiée et diffusée), elle est verte et plutôt opaque. En revanche, lorsque la source lumineuse est placée à l'intérieur (la lumière est transmise), l'objet est rouge et translucide. Les artisans romains ont utilisé un verre dont la constitution a été élucidée à la fin des années 1980 : il contient des nanoparticules métalliques (de 50 à 100 nm de diamètre). Le métal utilisé est un alliage d'or et d'argent, dans des proportions (en masse) de sept pour trois, contenant en outre quelques traces de cuivre, également sous forme nanométrique.

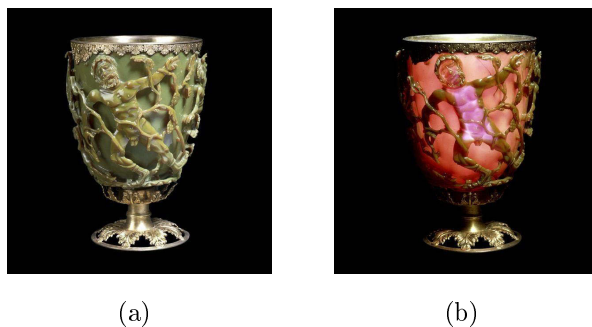


FIGURE 1.2 – Photographies de la coupe de Lycurgus dans deux conditions d'éclairage différentes : (a) par l'extérieur et (b) par l'intérieur (©Trustees of the British Museum).

Plus tard, on trouve de nombreux exemples de vitraux du Moyen-Age dont les couleurs sont dues aux nanoparticules : jaune pour l'argent, rouge pour le cuivre (FIGURE 1.3). C'est en 1857 que Michael Faraday publie la première procédure de synthèse chimique de colloïdes d'or en solution, par réduction du chlorure d'or par du phosphore blanc [7]. Ces préparations chimiques de l'époque sont restées stables jusqu'à leur destruction pendant la seconde guerre mondiale [8].

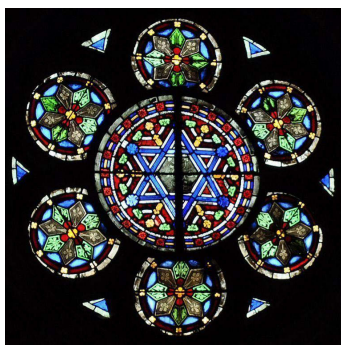


FIGURE 1.3 – Photographie de vitraux de la Cathédrale Saint-Étienne de Metz datant du XIII^e siècle.

Aujourd'hui, l'intérêt d'utiliser les nanoparticules métalliques se retrouve dans de nombreux domaines liés à la biologie, la physique ou à la catalyse chimique [9, 10, 11]. Ces domaines d'applications dépendent de leurs propriétés intrinsèques métalliques (bon conducteur thermique ou de charge) ainsi que de leurs propriétés optiques (résonance plasmon de surface) et électroniques, mais découlent aussi de la possibilité de les fonctionnaliser chimiquement par des molécules plus ou moins complexes (FIGURE 1.4).

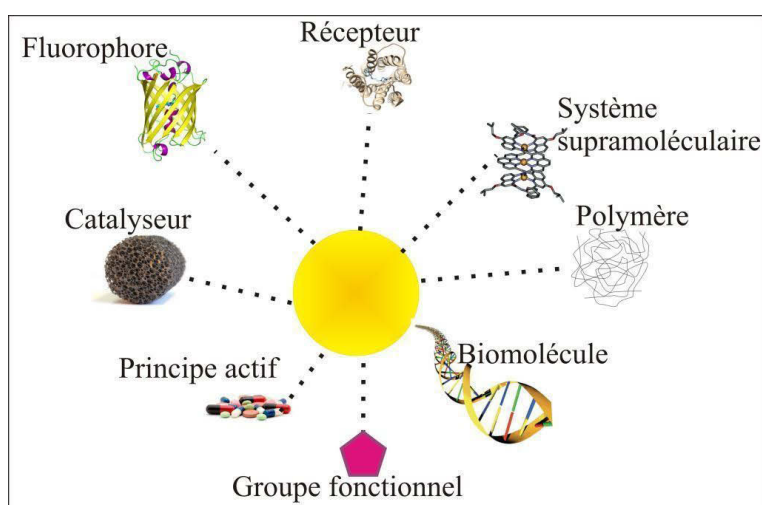


FIGURE 1.4 – Synthèse de fonctionnalisations chimiques possibles de nanoparticules métalliques.

Ainsi les nanoparticules sont utilisées par exemple en nanoélectronique, domaine dans lequel la réduction des dimensions caractéristiques des composants améliore à la fois la densité d'intégration et la rapidité du transfert électronique dans les circuits [12]. De plus, bien que l'or massif soit connu pour être chimiquement inerte, les nanoparticules métalliques démontrent un caractère catalytique actif pour plusieurs types de réactions comme l'oxydation du monoxyde de carbone et des alcools [13, 14]. Grâce à leurs propriétés

optiques, les nanoparticules métalliques sont également des candidates très intéressantes pour des applications liées à la détection médicale [15]. Elles sont aussi utilisées comme capteurs colorimétriques parce que la position de leur bande d'absorption du plasmon de surface est très sensible à leur environnement. En effet, un changement de couleur peut s'observer en modifiant la distance inter-particules par agrégation contrôlée, ou la constante diélectrique du milieu lors d'un processus de reconnaissance moléculaire, ce qui affecte directement la fréquence de la SPR dans le spectre UV-visible. L'exemple le plus simple est le virage à la couleur bleue d'une solution initialement rouge de nanoparticules d'or lors de l'ajout de sel. Un exemple de la vie courante est la réalisation de tests de grossesse.

Par ailleurs, en fonctionnalisant la surface de nanoparticules métalliques avec un ligand constitué d'un récepteur chimique judicieusement choisi, certaines molécules cibles peuvent être détectées sélectivement. En pratique, un tel assemblage peut permettre de déceler la présence éventuelle de métaux lourds toxiques dans l'eau, en général sous forme ionique. Des nanoparticules métalliques fonctionnalisées par des éthers ou d'autres ligands pourront détecter la présence de différents ions polluants [16], tandis que celles porteuses d'oligonucléotides seront capables de reconnaître des séquences spécifiques d'ADN [17, 18].

L'utilisation des nanoparticules en biologie prend de l'ampleur [9, 19, 20, 21]. En effet, leur petite taille leur permet de traverser les membranes cellulaires, ouvrant la porte à une vaste gamme de thérapies et de diagnostics intracellulaires. Une des applications les plus prometteuses des nanotechnologies est certainement le développement d'outils et de machines permettant d'observer et de manipuler des structures à l'échelle nanométrique pour une utilisation en biologie et/ou médecine [22].

Le monde de l'imagerie biomédicale porte une attention grandissante aux nanoparticules fonctionnalisées par des fluorophores (marquage cellulaire, agent de contraste). Leur capacité élevée d'absorption de la lumière engendre des champs électromagnétiques locaux intenses qui induisent une élévation importante de la température du cœur métallique. Cet effet photo-thermique est utilisé pour la destruction localisée de cellules cancéreuses [23, 24, 25, 26]. D'après certaines études, il semblerait que ces applications ne soient pas limitées par l'éventuelle toxicité des nanoparticules métalliques [26, 27, 28]. Une multitude d'autres applications se rapportant aux nanoparticules métalliques sont résumées dans le compte-rendu de Marie-Christine Daniel et Didier Astruc publié en 2004 [9] ainsi que dans l'article de Wendelin Jan Stark et coll. qui présente des applications industrielles plus récentes [29].

En ce qui concerne les applications plus spécifiques à la biologie, Joao Conde et coll. schématisent les diverses utilisations dans un article de revue datant de 2011 [30] (FIGURE 1.5).

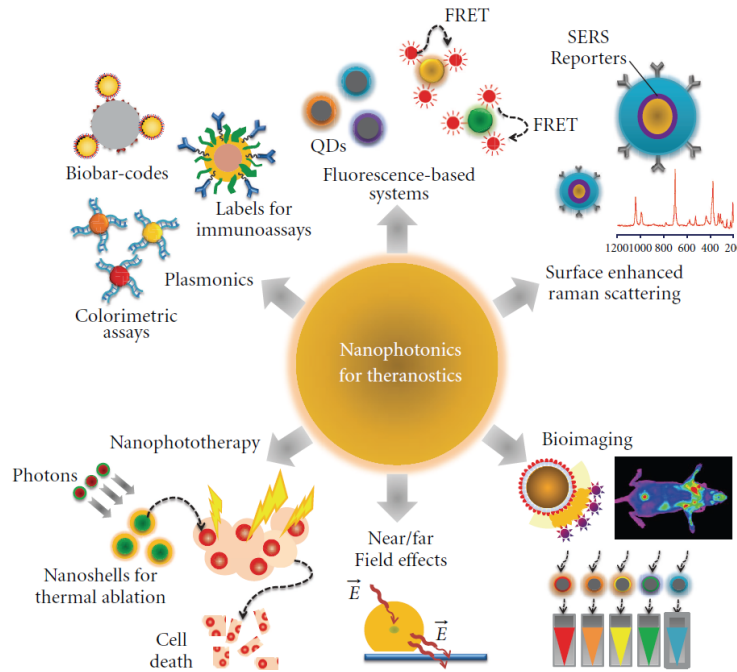


FIGURE 1.5 – Synthèse des applications possibles des nanoparticules dans le domaine de la biologie [30].

1.2 Réponse optique des nanoparticules en solution

Comme énoncé auparavant, la résonance plasmon de surface résulte de l'oscillation collective des électrons dans la nanoparticule sous l'effet d'un champ électromagnétique externe. Cette oscillation peut être vue comme celle d'un nuage électronique (charges électriques négatives) autour des noyaux (charges positives) fixes. Ce dipôle oscillant génère à son tour un champ électrique, amplifiant le champ électrique total, et donc la lumière diffusée (FIGURE 1.6).

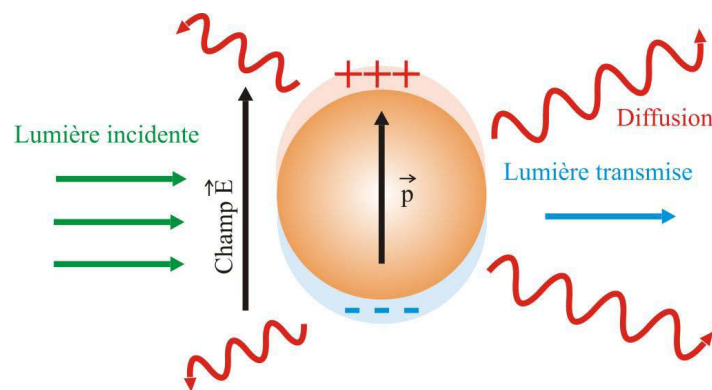


FIGURE 1.6 – Résonance plasmon de surface localisée dans un métal noble.

1.2.1 Modèle de diffusion Rayleigh

Dans un premier temps, afin de comprendre les propriétés optiques des nanoparticules métalliques, il faut mettre en équations l'interaction entre la lumière et les nanoparticules. La physique des ondes sera utile à la compréhension du phénomène de résonance plasmon de surface.

La propagation de la lumière dans un milieu, caractérisé par sa permittivité diélectrique relative ε_m , est décrite par une onde plane. La lumière interagit avec une particule de rayon R et de permittivité diélectrique relative complexe $\varepsilon = \varepsilon_1 + i\varepsilon_2$ (car la particule est métallique) (FIGURE 1.7).

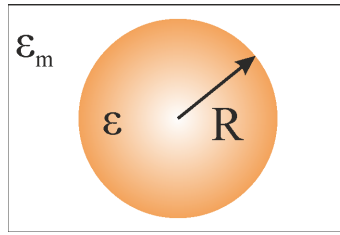


FIGURE 1.7 – Modélisation d'une nanoparticule sphérique de rayon R , de permittivité ε située dans un environnement de permittivité ε_m .

Il est alors possible de déterminer les champs électriques absorbés et diffusés obtenus par interaction avec une particule sphérique en utilisant la théorie de Mie (1908) [31]. Lorsque la taille de la particule est petite devant la longueur d'onde, le champ électrique \vec{E} peut être considéré comme uniforme à l'échelle de la particule. Dans ces conditions, les électrons oscillent en phase (à l'échelle du nm, la longueur d'onde restant grande devant le rayon, on peut négliger la phase spatiale devant la phase temporelle) et génèrent un dipôle induit \vec{p} . On parle d'approximation dipolaire (ou électrostatique). La polarisabilité α (capacité du nuage d'électron à être déformé) est alors donnée par la relation de Clausius-Mossoti [32, 33] :

$$\alpha = 4\pi\varepsilon_0\varepsilon_m R^3 \frac{\varepsilon - \varepsilon_m}{\varepsilon + 2\varepsilon_m} \quad (1.1)$$

avec $\vec{p} = \alpha\vec{E}$ et ε_0 la permittivité diélectrique du vide.

D'après Bohren et Huffman [34], la section efficace d'absorption σ_{abs} d'une particule s'écrit :

$$\sigma_{abs} = \frac{k}{\varepsilon_0\varepsilon_m} m(\alpha) \quad (1.2)$$

où m représente la partie imaginaire et k est le vecteur d'onde : $k = \frac{2\pi}{\lambda} \sqrt{\varepsilon_m}$ avec λ la longueur d'onde.

La section efficace d'extinction (σ_{ext}) prend en compte à la fois l'absorption (σ_{abs}) de

l'onde incidente et la diffusion (σ_{diff}) : $\sigma_{ext} = \sigma_{diff} + \sigma_{abs}$ avec

$$\sigma_{diff} = \frac{k^4}{6\pi} \alpha^2. \quad (1.3)$$

Comme la taille de la particule est petite devant la longueur d'onde, le terme relatif à l'absorption (σ_{abs}) est prédominant. Par la suite, on négligera le terme de diffusion (σ_{diff}). Cette hypothèse reste valable pour $R < \lambda/10$, soit environ 50 nm de diamètre afin que la contribution de la diffusion représente moins de 15% de celle de l'extinction².

Il est alors possible d'exprimer la section efficace d'extinction σ_{ext} en combinant (1.1) et (1.2) sous la forme :

$$\sigma_{ext} = \sigma_{abs} = \frac{24\pi^2 \varepsilon_m^{3/2} R^3}{\lambda} \frac{m(\varepsilon)}{\varepsilon + 2\varepsilon_m} \quad (1.4)$$

Considérons une cuve d'épaisseur z contenant une solution colloïdale avec une densité volumique de n nanoparticules telle que :

$$n = c \cdot N_A \left(\frac{a}{R} \right)^3 \cdot 10^3 \quad (1.5)$$

avec a le rayon de l'atome considéré ($a = 138.7$ pm pour l'or), N_A est le nombre d'Avogadro et c la concentration en atomes de métal en $mol.L^{-1}$ dans la solution.

Il reste donc à relier l'expression (1.4) à la quantité mesurée expérimentalement : l'absorbance \mathcal{A} du milieu ou la capacité du milieu à absorber la lumière qui le traverse. Par définition :

$$\mathcal{A} = -\log \left(\frac{I_{ext}(z)}{I_0} \right) \text{ où } I_0 \text{ est l'intensité incidente} \quad (1.6)$$

L'intensité $I_{ext}(z)$ est donnée par la loi de Beer-Lambert [35, 36] :

$$I_{ext}(z) = I_0 e^{-n\sigma_{abs}z} \quad (1.7)$$

D'où :

$$\mathcal{A} = \frac{n\sigma_{abs}z}{\ln 10} = \frac{24\pi^2 \varepsilon_m^{3/2} R^3}{\ln 10 \cdot \lambda} \frac{m(\varepsilon)}{\varepsilon + 2\varepsilon_m} n z \quad (1.8)$$

L'évolution des permittivités diélectriques en fonction de la longueur d'onde λ donne l'allure de l'absorbance. En particulier, le maximum d'absorbance est atteint lorsque $\varepsilon(\lambda) + 2\varepsilon_m(\lambda)$ tend vers zéro pour une longueur d'onde spécifique, fixant la position de résonance plasmon pour la solution colloïdale considérée. Lorsque $\varepsilon(\lambda)$ possède une partie imaginaire importante (ce qui est le cas de l'or en raison des transitions interbandes, comme décrit ci-après), le dénominateur reste toujours supérieur à zéro et la résonance

2. $T = \frac{\sigma_{diff}}{\sigma_{ext}} \approx \frac{16}{3} \pi^3 \left(\frac{R}{\lambda} \right)^3$, soit $R \approx \left(\frac{3T}{16\pi^3} \right)^{1/3}$. Pour $T = 0.15$, on obtient $R = 50$ nm.

est d'autant moins marquée que ce dénominateur est grand.

1.2.2 Fonction diélectrique

Dans un second temps, pour déterminer la réponse des nanoparticules en solution sous l'excitation de la lumière visible, il faut connaître la fonction diélectrique du métal.

Dans le cas général, l'équation du mouvement des électrons est donnée par le modèle de Drude. On calcule ainsi la partie réelle de la fonction diélectrique dans la gamme visible, à savoir $\varepsilon_D(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2}$ où ω_p est la fréquence plasma (et vaut 9,03 eV pour l'or). Ainsi, pour les nanoparticules en solution, le plasmon sera situé à $\omega_D = \frac{\omega_p}{1+2\varepsilon_m}$ (soit 4,0 eV/307 nm). Ceci ne correspond pas à l'observation expérimentale de la couleur rouge d'une solution colloïdale de nanoparticules d'or (FIGURE 1.1 (a)). Cela s'explique par le fait que le modèle de Drude ne prend en compte que les électrons quasi-libres du métal impliqués dans les transitions intrabandes. Il faut prendre en compte les électrons liés, impliqués dans les transitions interbandes (FIGURE 1.8). En introduisant la composante interbande réelle (positive) de la fonction diélectrique, on observe un décalage vers le rouge de la résonance plasmon : $\omega_{SPR} = \frac{\omega_p}{\varepsilon_{ib}(\omega_{SPR}) + 2\varepsilon_m}$.

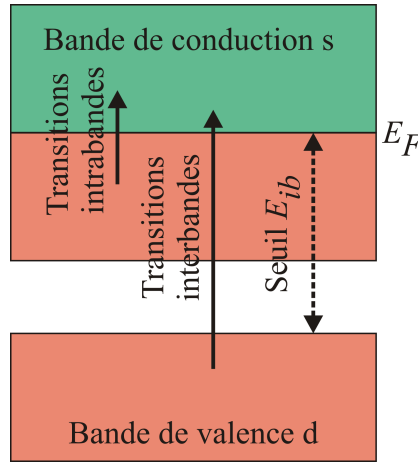


FIGURE 1.8 – Représentation schématique des transitions électroniques dans un métal noble (or, argent, cuivre).

Pour chaque métal, l'énergie de Fermi E_F et l'énergie de seuil interbande E_{ib} sont différentes et vont modifier la valeur de la fréquence plasma ([37, 38, 39]; voir TABLE 1.1).

Métal	Cu	Ag	Au
E_{ib} (eV)	2,1	3,9	1,8-2,2
E_F (eV)	7,00	5,49	5,53
ω_p (eV)	10,80	8,98	9,03

TABLE 1.1 – Caractéristiques énergétiques des principaux métaux nobles.

Par la suite, le métal étudié sera l'or pour les raisons suivantes : 1) les nanoparticules d'or sont stables, aussi bien en solution aqueuse qu'à l'air ; 2) les protocoles de synthèse et de dépôt ont été largement étudiés et se révèlent généralement plus simples à mettre en œuvre ; 3) la résonance plasmon se situe dans un domaine de longueur d'onde accessible aux mesures d'optique non linéaire 4) leur bio-compatibilité (présumée) laisse possible leur utilisation dans des applications biologiques (mécanismes cellulaires, détection de polluants) au-delà des études plus fondamentales présentées ici.

La permittivité diélectrique de l'or a été mesurée expérimentalement en 1972 par P. B. Johnson et R. W. Christy [40], qui ont montré que le simple modèle de Drude n'est pas suffisant pour décrire les propriétés optiques de l'or : les transitions interbandes doivent être prises en compte comme mentionné plus haut.

Un modèle semi-analytique basé sur les différentes données expérimentales a été développé pour l'or [41] : $\varepsilon(\omega) = \varepsilon_\infty - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i\Gamma\omega} + G_1(\omega) + G_2(\omega)$. Les premier et second termes correspondent aux contributions classiques du modèle de Drude avec une constante diélectrique limite ε_∞ , une fréquence plasma ω_p et une constante d'amortissement Γ . $G_1(\omega)$ et $G_2(\omega)$ représentant les transitions interbandes localisées à 470 nm et 325 nm pour l'or (Annexe A). Ce modèle reflète plutôt bien la réalité même s'il présente quelques petites différences avec les mesures expérimentales en dessous de 400 nm.

Il est alors possible de calculer la fréquence plasmon théorique, via l'absorbance et la permittivité. La FIGURE 1.9 illustre le résultat de cette modélisation. L'absorbance, mesurée expérimentalement, d'une solution aqueuse de nanoparticules de 15 nm de diamètre (le protocole de synthèse des nanoparticules d'or est expliqué dans la SECTION (4.1)) est également représentée sur la FIGURE 1.9, pour comparaison. Pour une concentration en or de $5,88 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$, il y a un bon accord entre la mesure expérimentale (SPR à 520 nm) et le calcul théorique (SPR à 526 nm). Le modèle théorique permet de trouver approximativement la fréquence de la SPR en fonction du métal choisi. Il ne prend pas en compte la dispersion en taille des nanoparticules qui provoque l'élargissement de la courbe, ni la taille des objets qui influence l'intensité de la résonance, sa position et sa largeur.

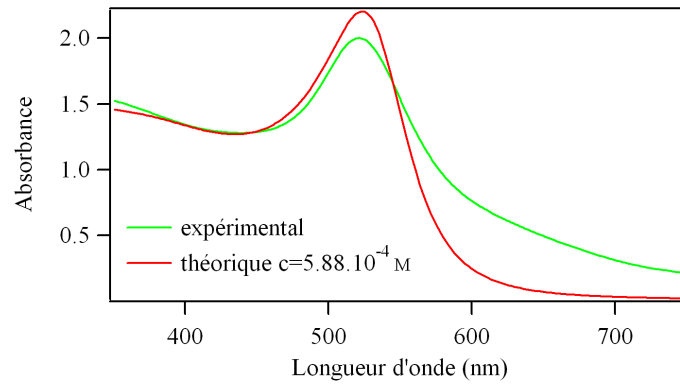


FIGURE 1.9 – Absorbance d’une solution colloïdale d’or par spectroscopie UV-visible.

1.3 Effet de la taille et dispersion

1.3.1 Effet de la taille

Expérimentalement, on observe lorsque le rayon augmente dans la gamme 5-50 nm (FIGURE 1.10) :

- une augmentation de l’intensité de la résonance
- un élargissement de la résonance
- un décalage de la longueur d’onde de résonance (λ_{SPR}) vers le rouge (appelé red-shift), plus ou moins marqué selon les métaux et le milieu environnant.

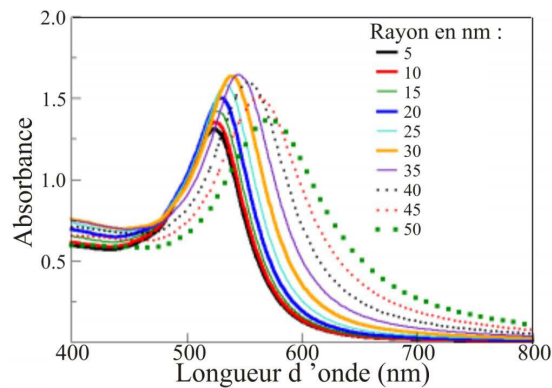


FIGURE 1.10 – Spectres d’extinction de nanoparticules d’or de rayon compris entre 10 et 50 nm, pour une concentration massique de 0.05 mg/mL (©NanoXact).

Il existe des lois phénoménologiques qui permettent de décrire l’évolution de λ_{SPR} avec le rayon R de la nanoparticule. On peut donner comme exemple, pour des nanoparticules sphériques d’or en milieu aqueux, avec un rayon R compris entre 18 et 55 nm, la relation

suivante [42] comme illustré à la FIGURE 1.11 :

$$\lambda_{SPR}(nm) = \lambda_0 + L_1 e^{L_2 R} \quad (1.9)$$

avec $\lambda_0 = 512$ nm, $L_1 = 6,53$ nm et $L_2 = 0,0432$ nm⁻¹

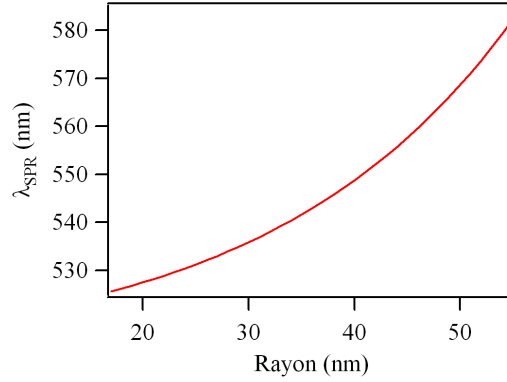


FIGURE 1.11 – Évolution de la longueur d’onde de résonance en fonction du rayon pour une nanoparticule d’or en solution aqueuse d’après [42] en utilisant l’équation 1.9.

La FIGURE 1.12 permet de visualiser l’évolution de la couleur de solutions de nanoparticules d’or (a) et d’argent (b) en fonction de la taille.



FIGURE 1.12 – Évolution de la couleur en fonction du rayon (rayon croissant de gauche à droite, ©nanoComposix).

Il est possible de trouver des modèles physiques simples qui permettent de prendre en compte la dépendance en taille dans le régime de diffusion Rayleigh. Le plus facile à comprendre et à mettre en équation consiste à considérer l’expression du champ électrique rayonné par un dipôle et en faire un développement limité [43]. Cela revient à prendre en compte des termes négligés lors de l’approximation dipolaire de l’équation 1.1 et à

considérer des ordres plus élevés de la théorie de Mie.

$$\alpha = 4\pi\epsilon_0\epsilon_m R^3 \frac{\epsilon - \epsilon_m}{(\epsilon + 2\epsilon_m) - (\epsilon - \epsilon_m)q^2 - (\epsilon - \epsilon_m)i\frac{2}{3}q^3} \text{ où } q = kR \quad (1.10)$$

En utilisant l'équation (1.10) et l'expression de la permittivité diélectrique de l'or, il est alors possible de calculer et tracer l'évolution de l'absorbance normalisée à 1 en fonction de la longueur d'onde pour différents rayons R (FIGURE 1.13). Cette première approche rapide permet de retrouver une évolution similaire à celle obtenue expérimentalement.

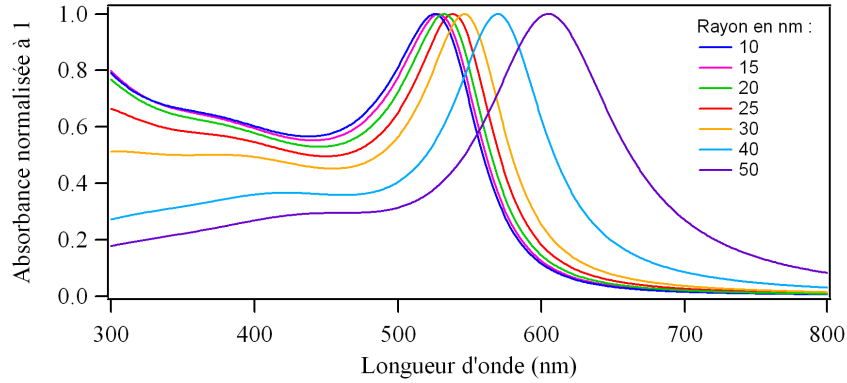


FIGURE 1.13 – Absorbances calculées pour des nanoparticules sphériques d'or dans l'eau pour différents rayons d'après l'équation 1.10.

La FIGURE 1.14 permet de confronter expérience et modélisation. Les deux modèles ont leurs propres limites : les mesures expérimentales du plasmon à quelques nanomètres près pour le modèle phénoménologique et le calcul de la permittivité diélectrique de l'or qui influe sur la position calculée du plasmon. Il existe des modèles plus fins (prise en compte de la modification de ϵ avec la taille [44]) et des modèles complets (la théorie de Mie [31]) qui prennent en compte l'effet de taille sur la permittivité. Le but à ce stade est de modéliser simplement les trois comportements physiques mentionnés en début de section 1.3.1.

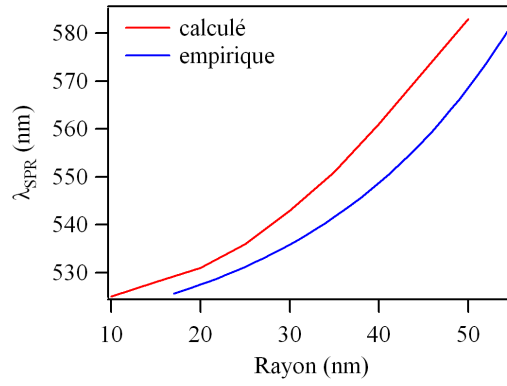


FIGURE 1.14 – Évolution de la longueur d’onde de résonance en fonction du rayon d’une nanoparticule d’or dans l’eau d’après [42] vue l’équation 1.9 (bleu) et d’après [43] via l’équation 1.10 (rouge).

1.3.2 Prise en compte de la dispersion en taille

En connaissant l’évolution de la section efficace d’extinction en fonction de la taille, il est alors possible de prendre en compte la dispersion en taille des nanoparticules d’or. En supposant cette dispersion gaussienne, l’extinction effective pondérée par le nombre de particules de la taille considérée s’exprime de la façon suivante :

$$\sigma_{abs}^{eff} = \frac{\sum_{R_i} e^{-\frac{1}{2}\left(\frac{R_i - R}{\sigma}\right)^2} \cdot \sigma_{abs}(R_i)}{\sum_{R_i} e^{-\frac{1}{2}\left(\frac{R_i - R}{\sigma}\right)^2}} \quad (1.11)$$

Il devient alors facile de tracer l’extinction en fonction de la longueur d’onde pour différentes valeurs de dispersions σ (FIGURE 1.15). D’après l’évolution de la position du plasmon en fonction de la taille, on s’aperçoit que plus la taille moyenne des nanoparticules est grande, plus la dispersion en taille a un effet mesurable. En pratique, il est possible de rendre compte de l’élargissement de la résonance plasmon lorsque la dispersion en taille des nanoparticules augmente, même si l’effet semble minime avec les approximations considérées.

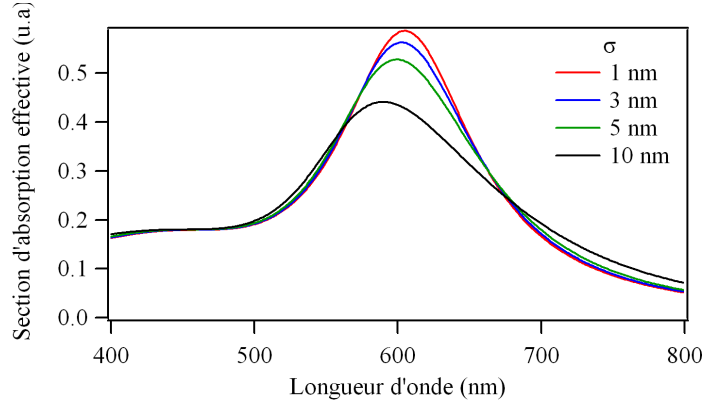


FIGURE 1.15 – Section efficace d’absorption effective en fonction de la longueur d’onde pour des nanoparticules d’or de rayon moyen $R=50 \text{ nm}$, pour différentes dispersions σ .

La largeur de la résonance augmente avec la dispersion en taille des particules. On obtient ainsi un critère visuel pour évaluer rapidement la dispersion en taille de la solution colloïdale synthétisée : plus la résonance est fine et plus la distribution en taille est faible.

Nous avons vu jusqu’ici l’effet des caractéristiques propres à l’objet métallique sur la réponse plasmonique. Nous allons maintenant nous intéresser à l’effet du milieu extérieur sur celle-ci.

1.4 Influence de l’environnement

1.4.1 Cas d’un milieu homogène

D’après l’équation (1.4), on remarque que l’indice optique du milieu extérieur influence la position et l’intensité de la résonance plasmon. Ce phénomène s’observe facilement en calculant la section efficace d’extinction dans différents milieux (FIGURE 1.16). La résonance subit un décalage vers le rouge pour des ε_m croissants. Son amplitude croît pour deux raisons : la présence du terme $(\varepsilon_m)^{3/2}$ et le décalage vers le rouge qui induit une diminution de l’effet d’amortissement des transitions interbandes.

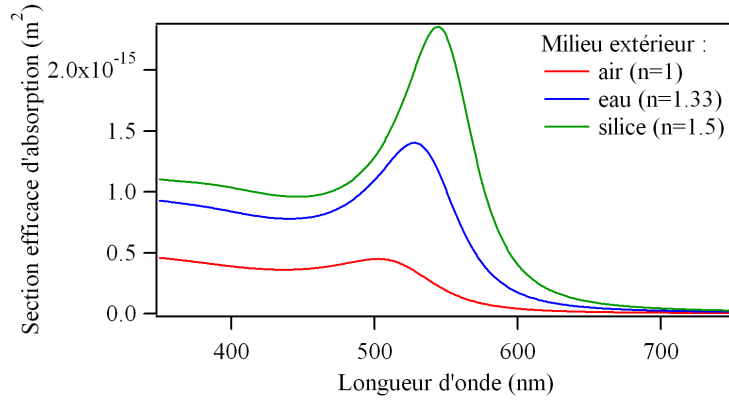


FIGURE 1.16 – Section efficace d’absorption de nanoparticules d’or de 15 nm de rayon dans différents milieux.

1.4.2 Nanoparticules sur un substrat

Comme la résonance plasmon est très sensible à la variation d’indice extérieur, les nanoparticules sont utilisées comme bio-capteurs par mesure de variation d’indice. Dans ce cas, les nanoparticules sont, en général, déposées sur un substrat afin de réaliser des mesures UV-visible différentielles. Il est également possible de travailler en solution pour des applications biologiques, mais l’ajout d’un produit dans la solution peut en modifier la stabilité. La stabilisation des nanoparticules par dépôt sur un substrat semble un bon compromis. Malheureusement, ce substrat va également avoir une influence sur la réponse plasmonique. En effet, dans ce cas, la nanoparticule ne peut plus être considérée comme un objet unique car le champ électrique dépolarisant [45] est modifié par un effet de dipôle miroir dont il faut tenir compte. Il est alors possible, dans l’approximation dipolaire électrique, de déterminer l’allure de la réponse plasmonique en fonction du substrat de permittivité diélectrique ε_{sub} (voir l’annexe A pour les valeurs utilisées) sur lequel la nanoparticule est déposée, comme l’illustre la FIGURE 1.17 :

$$\alpha = \frac{4\pi\varepsilon_0\varepsilon_m R^3}{3} \frac{\varepsilon - \varepsilon_m}{\varepsilon_m + f(\varepsilon_{sub}, \varepsilon_m)(\varepsilon - \varepsilon_m)} \text{ avec } f(\varepsilon_{sub}, \varepsilon_m) = \frac{1}{3} \left(1 - \frac{1}{8} \frac{\varepsilon_{sub} - \varepsilon_m}{\varepsilon_{sub} + \varepsilon_m} \right) \quad (1.12)$$

Dans cette expression, la distance entre la nanoparticule et le substrat n’intervient pas du fait même de la simplification du calcul. Seule l’interaction dipolaire est considérée ici, ce qui est suffisant pour rendre compte de manière qualitative de l’effet du substrat sur la résonance plasmon de surface. Si l’on souhaite connaître de manière précise la position de la résonance plasmon, son intensité et l’influence de la distance, un développement multipolaire est nécessaire d’autant plus que la particule est proche du substrat [46, 47].

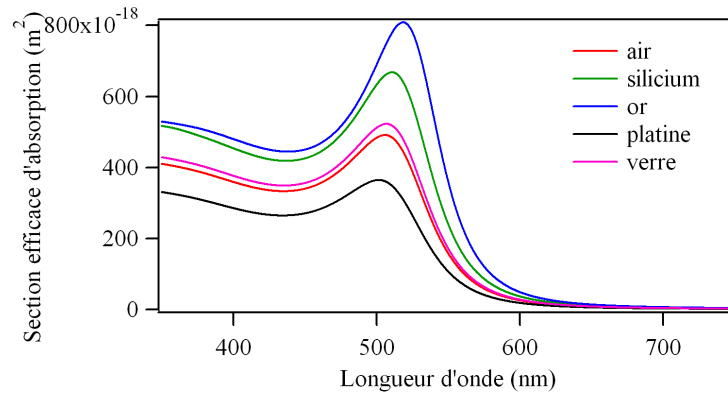


FIGURE 1.17 – Absorbance de nanoparticules d’or de 15 nm de rayon déposées sur différents substrats, calculée d’après [45].

1.4.3 Théorie des milieux effectifs

Lorsque l’on considère un ensemble de nanoparticules dispersées dans un milieu hôte, on ne peut regarder la réponse plasmonique de l’ensemble comme la somme des réponses individuelles des particules dès lors que la concentration en métal atteint une certaine valeur. Il est possible de définir ces différents régimes comme illustré sur la FIGURE 1.18 inspirée du cours du Professeur Bruno Palpant (École Centrale Paris).

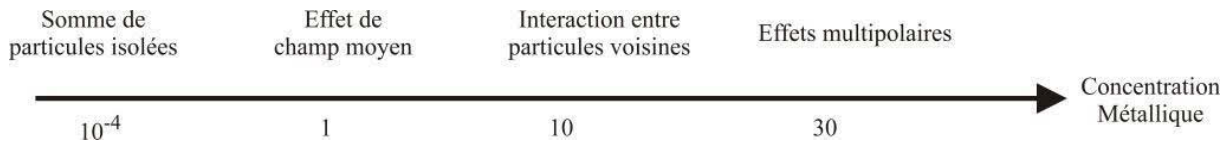


FIGURE 1.18 – Définition des régimes en fonction de la concentration métallique (% volumique).

Lorsque la dimension caractéristique d’un milieu inhomogène reste petite devant la longueur d’onde, il est plus commode de continuer à décrire les propriétés du milieu comme s’il était homogène. Pour les propriétés qui nous intéressent, on va chercher à calculer les paramètres effectifs du milieu connaissant ceux de ses constituants et sa morphologie : nombre de particules, distance moyenne entre particules, type de particules et milieu hôte. Il s’agit du modèle des milieux effectifs pour lequel il existe un grand nombre de théories. Il est possible d’associer les régimes précédents aux théories ou méthodes de calculs les plus utilisées comme illustré à la FIGURE 1.19, inspirée du cours susmentionné.

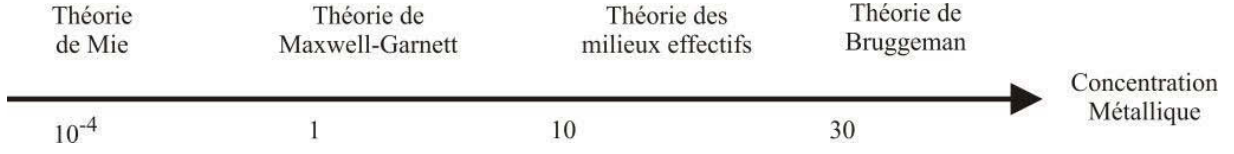


FIGURE 1.19 – Choix des théories effectives en fonction de la concentration métallique (% volumique).

Pour une concentration volumique f en particules métalliques, chaque particule n'est plus considérée comme entourée d'un volume infini du milieu diélectrique hôte, on introduit alors la notion de « champ moyen ». L'idée est de relier la réponse globale d'un milieu composite hétérogène à la valeur moyenne du champ électromagnétique dans ce milieu. On va alors modéliser le milieu par une cellule unité qui dépend de la morphologie du milieu. On pourra alors calculer les paramètres utiles.

Les deux cas extrêmes de cette approche sont :

- la théorie de Maxwell-Garnett (1904, [48, 49, 50], FIGURE 1.20) pour les milieux peu concentrés,
- la théorie de Bruggeman (1935, [49, 50, 51], FIGURE 1.21) pour les milieux très concentrés.

Ces différents modèles sont basés sur la même équation générique de la forme [50] :

$$\frac{\varepsilon_{eff} - \varepsilon_h}{\varepsilon_{eff} + 2\varepsilon_h} = f_1 \frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_h}{\varepsilon_1 + 2\varepsilon_h} + f_2 \frac{\varepsilon_2 - \varepsilon_h}{\varepsilon_2 + 2\varepsilon_h} \quad (1.13)$$

avec ε_{eff} , ε_h , ε_1 , ε_2 les permittivités diélectriques des milieux effectif, hôte et des inclusions de types 1 et 2, de fractions volumiques respectives f_1 et f_2 .

Dans le cas des milieux peu concentrés, on considère le milieu hôte ($\varepsilon_h = \varepsilon_m$) avec quelques particules incluses (ε). On peut alors assimiler le champ moyen au champ appliqué et en déduire la permittivité diélectrique effective du milieu :

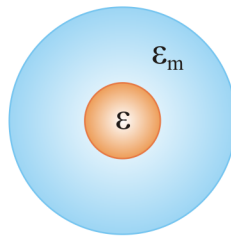


FIGURE 1.20 – Description de la cellule unité pour la théorie de Maxwell-Garnett.

$$\varepsilon_{eff} = \varepsilon_m \frac{(1 + 2f) \varepsilon + 2(1 - f) \varepsilon_m}{(1 - f) \varepsilon + (2 + f) \varepsilon_m} \quad (1.14)$$

Dans le cas des milieux très concentrés, on considère les contributions (ε_m et ε) des deux constituants à égalité dans un milieu hôte ($\varepsilon_h = \varepsilon_{eff}$) :

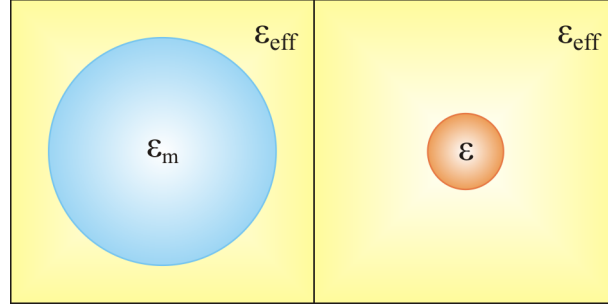


FIGURE 1.21 – Description de la cellule unitaire pour la théorie de Bruggeman.

Il faut alors résoudre une équation du second degré :

$$0 = f \frac{\varepsilon - \varepsilon_{eff}}{\varepsilon + 2\varepsilon_{eff}} + (1 - f) \frac{\varepsilon_m - \varepsilon_{eff}}{\varepsilon_m + 2\varepsilon_{eff}} \quad (1.15)$$

Ainsi, la permittivité effective dans le cas du modèle de Bruggeman s'exprime :

$$\varepsilon_{eff} = \frac{-b \pm \sqrt{\Delta}}{4} \quad (1.16)$$

Le signe choisi est égal à celui de la partie imaginaire de Δ , avec $b = \varepsilon_m(3f - 2) + \varepsilon(1 - 3f)$ et $\Delta = b^2 + 8\varepsilon_m\varepsilon$.

Ces deux modèles permettent de prendre en compte la concentration en nanoparticules, mais ils ne prennent pas en compte l'interaction entre particules voisines.

1.4.4 Prise en compte des interactions mutuelles

Nous avons jusqu'à maintenant considéré les nanoparticules comme isolées. Néanmoins, l'interaction mutuelle entre nanoparticules va avoir une grande influence sur leur résonance plasmon (nombre, longueur d'onde et intensité). De nombreux travaux sont réalisés dans ce domaine pour rendre compte des effets de couplage entre deux nanoparticules [52, 53, 54]. Pour ne citer qu'un exemple, le couplage de deux réponses plasmoniques peut être vu comme une hybridation moléculaire [54]. De manière générale, le couplage provoque un décalage vers le rouge par rapport au cas isolé, mais tout dépendra du nombre de particules impliquées et de la distance entre ces dernières [55, 56, 57, 58]. Le moyen le plus simple de prendre en compte ce phénomène est de considérer une interaction dipolaire électrique. On calcule alors le moment dipolaire induit afin d'en déduire une polarisabilité d'interaction. Dans ce cas, la réponse sera liée à la géométrie du problème : disposition

relative des nanoparticules et du champ électrique incident. Les différentes géométries possibles (infinies) rendent cette approche complexe, c'est pourquoi nous nous intéressons ici tout d'abord à une modélisation simple pour une chaîne de deux nanoparticules de rayon R séparées d'une distance d comme illustré FIGURE 1.22.

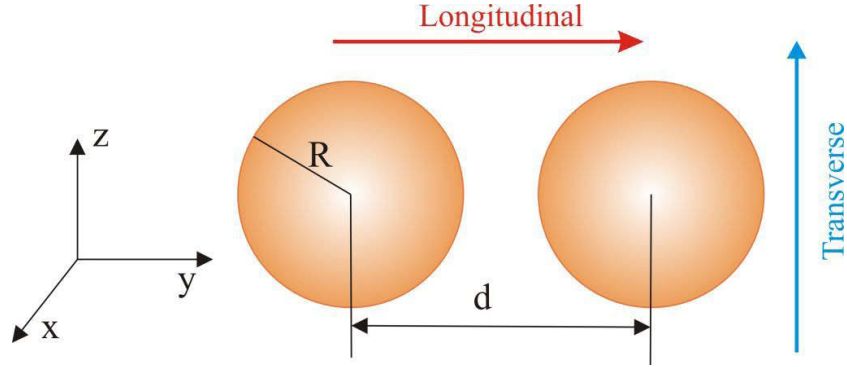


FIGURE 1.22 – Configuration géométrique du cas étudié : deux nanoparticules de rayon R distantes de d .

Excitée par le champ électrique incident (longitudinal ou transverse), chaque sphère est le siège d'un dipôle \vec{p} . Le champ électrique rayonné par ce dernier s'écrit :

$$\vec{E}_{dip} = \frac{3\vec{r}_0 (\vec{r}_0 \cdot \vec{p}) - \vec{p}}{4\pi\epsilon_0\epsilon_m r^3} \quad (1.17)$$

Avec $\vec{r}_0 = \frac{\vec{r}}{r}$.

Selon l'axe du dipôle (direction y dans notre cas), le numérateur devient $2\vec{p}$, on parle de direction longitudinale (le long du dipôle). Pour l'une des directions perpendiculaires au dipôle (suivant x ou z , qui sont équivalentes), appelées transverses, il vaut $-\vec{p}$. De manière générale, la particule i crée un champ :

$$\vec{E}_{dip}(i) = \frac{\mu \vec{p}(i)}{4\pi\epsilon_0\epsilon_m r^3} \text{ avec } i = 1, 2 \quad (1.18)$$

$$\text{avec } \mu = \begin{cases} +2 & \text{dans la direction longitudinale, suivant } y \\ -1 & \text{dans la direction transverse, suivant } x \text{ ou } z \end{cases} \quad (1.19)$$

On a donc un système de deux équations linéaires :

$$\left. \begin{aligned} \vec{p}(1) &= \epsilon_0\epsilon_m\alpha(1) \left[\vec{E} + \vec{E}_{dip}(2) \right] \\ \vec{p}(2) &= \epsilon_0\epsilon_m\alpha(2) \left[\vec{E} + \vec{E}_{dip}(1) \right] \end{aligned} \right\} \text{ avec } r = d \quad (1.20)$$

On peut exprimer la polarisabilité du dipôle $\alpha_{\text{dimère}}$ en fonction de la polarisabilité α

des sphères individuelles :

$$\alpha_{\text{dimère}} = \frac{2\alpha}{1 - \mu \frac{\alpha}{4\pi d^3}} \quad (1.21)$$

Cette expression se généralise pour une chaîne de N sphères :

$$\alpha_{\text{chaîne}} = \frac{N\alpha}{1 - \mu f(N) \frac{\alpha}{4\pi d^3}} \quad (1.22)$$

avec

$$f(2) = 1; f(3) = 1.478; f(4) = 1.744; f(16) = 2.312; f(\infty) = 2.4042 \text{ d'après [59]} \quad (1.23)$$

Il est alors possible de tracer l'évolution de la réponse plasmonique en fonction du nombre de particules impliquées dans la chaîne. On observe sur la FIGURE 1.23 un faible décalage vers le bleu pour le plasmon dans la direction transverse et un fort décalage vers le rouge pour la contribution longitudinale lorsque le nombre de particules augmente. Ce modèle simple reflète bien le comportement expérimental observé [54, 56, 57], mais il reste uniquement qualitatif. Les décalages observés expérimentalement sont beaucoup plus importants que ceux obtenus dans le cadre de l'approximation dipolaire et du couplage de dipôles. Pour rendre compte de l'effet de manière quantitative, il faudrait pousser les calculs analytiques à des ordres plus élevés en utilisant des calculs de DDA (Discrete Dipole Approximation) [54, 55, 58] non abordés ici.

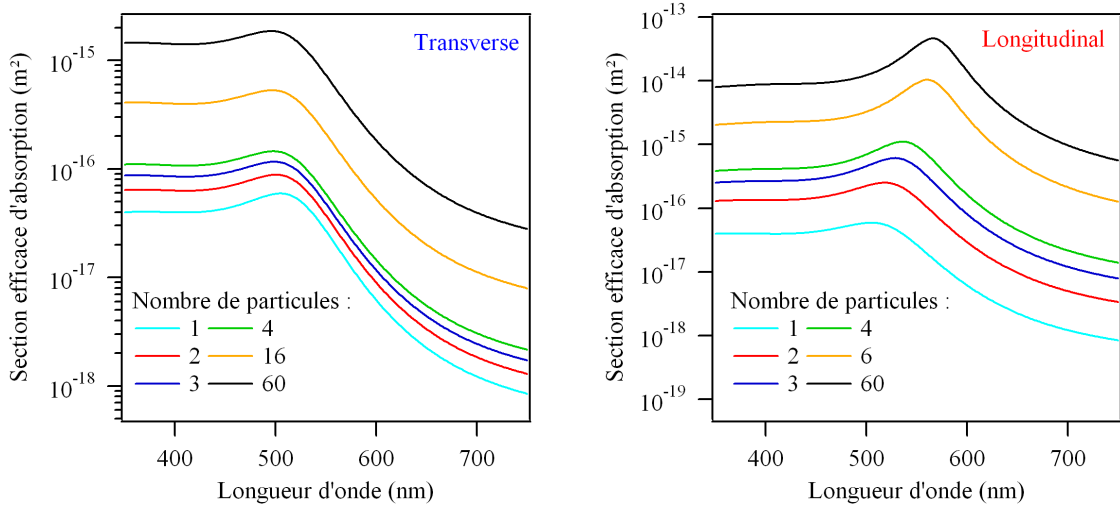


FIGURE 1.23 – Évolution de la section efficace d'extinction en fonction du nombre de particules d'or dans la chaîne pour les directions transverse et longitudinale du champ électrique (rayon de 9 nm et distance de 18 nm).

Une autre méthode pour rendre compte du couplage consiste en la modification directe de la permittivité diélectrique du milieu [60] par l'ajout d'un terme prenant en compte le

couplage dans le modèle de Maxwell-Garnett :

$$\varepsilon_{eff} = \varepsilon_m \frac{\varepsilon[(1+2f) + (f-1)Gr^3] + \varepsilon_m[2(1-f) + (1-f)Gr^3]}{\varepsilon[1-f + (f-1)Gr^3] + \varepsilon_m[f+2 + (1-f)Gr^3]} \quad (1.24)$$

avec

$$Gr^3 = k^2 r^2 + 2 \frac{r^3}{d_x^3} \left[2 + \frac{k^2}{5} (5d_x^2 - a^2) \right] - \frac{r^3}{d_y^3} \left[1 - \frac{k^2}{10} (5d_y^2 + a^2) \right] + \frac{6}{5} \frac{r^5}{d_y^5} \quad (1.25)$$

$$k = \frac{2\pi}{\lambda} \quad (1.26)$$

où d_x et d_y représentent les distances entre nanoparticules dans le plan suivant les directions x et y .

Par la suite, mon but, lors du dépôt de nanoparticules sur un substrat, sera de contrôler ce couplage afin d'avoir une réponse plasmonique connue et définie (particules isolées ou taux d'agrégation connu). Je rechercherai en particulier à isoler les particules, ce qui entraîne une longueur d'onde unique pour la résonance plasmon. En effet, les structures agrégées sont réparties de manière aléatoire sur la surface et l'excitation préférentielle du mode transverse ou longitudinal n'est alors plus possible en déposant des nanoparticules sphériques sur un substrat par méthode chimique. Une autre solution consiste à utiliser une méthode physique pour la réalisation des nanostructures : la lithographie. Dans ce cas, les structures obtenues sont généralement des cylindres. Il est donc important de comprendre l'influence de la forme des nanostructures pour cette étude.

1.5 Influence de la forme : cas de l'ellipsoïde et du cylindre

1.5.1 Expressions générales

Le cas de l'ellipsoïde (FIGURE 1.24) est le cas le plus général et ne possède alors aucun axe de symétrie de révolution, contrairement à la sphère qui présente trois axes de symétrie équivalents.

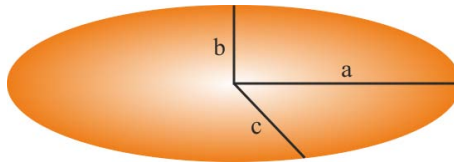


FIGURE 1.24 – Ellipsoïde $a = b = c$.

Lorsque la particule perd une symétrie de révolution, le nombre de résonances plasmons augmente par levée de dégénérescence, cela revient à calculer la position de la résonance plasmon pour des tailles caractéristiques différentes ou, autrement dit, à prendre en compte l'anisotropie du système. Dans ce cas, le terme de dépolarisation G_i module la relation de Clausius-Mosotti (équation 1.1) [61] :

$$\alpha_i = \frac{4\pi abc}{3} \frac{\varepsilon - \varepsilon_m}{\varepsilon_m - G_i (\varepsilon - \varepsilon_m)} \quad (1.27)$$

avec $i = a, b, c$ les demi-axes de l'ellipsoïde

$$G_i = \frac{abc}{2} \int_0^\infty \frac{dq}{(i^2 + q) \sqrt{(q + a^2)(q + b^2)(q + c^2)}} \quad (1.28)$$

Pour la sphère, $G_i = \frac{1}{3}$

De manière générale, on a l'égalité : $G_a + G_b + G_c = 1$.

De plus, si l'ellipsoïde est de forme oblate, sphéroïde aplati avec $a = b > c$, $G_a = G_b$,

$$G_a = \frac{g(e)}{2e^2} \left(\frac{\pi}{2} - \tan^{-1} g(e) \right) - \frac{g(e)^2}{2} \quad (1.29)$$

où $g(e) = \sqrt{\frac{1-e^2}{e^2}}$, $e^2 = 1 - \frac{b^2}{a^2}$, e étant l'excentricité de l'ellipsoïde.

Et pour un ellipsoïde de forme prolata, ou sphéroïde allongé avec $a > b = c$, $G_b = G_c$,

$$G_a = \frac{1 - e^2}{e^2} \left(-1 + \frac{1}{2e} \ln \left(\frac{1+e}{1-e} \right) \right) \quad (1.30)$$

où $e^2 = 1 - \frac{c^2}{a^2}$. Dans tous les cas, la direction longitudinale est le long de l'axe de symétrie et les directions orthogonales sont transverses.

1.5.2 Exemples expérimentaux

En utilisant les expressions précédentes, il est alors possible de retrouver la section efficace d'extinction pour une solution de nanoparticules :

$$\sigma_{abs} = \frac{k}{\varepsilon_0 \varepsilon_m} \sum_j m(\alpha_j) \quad (1.31)$$

où j représente les axes de l'ellipsoïde.

Expérimentalement, lorsque le rapport d'aspect a/c augmente, la position du plasmon longitudinal augmente en longueur d'onde, tandis que le plasmon transverse reste similaire comme montré à la FIGURE 1.25. Le calcul que j'ai effectué à la FIGURE 1.26 donne un comportement similaire mais les valeurs obtenues diffèrent de l'expérience. Pour obtenir des résultats plus proches de cette dernière, il faut pousser les modèles plus loin en utilisant

la théorie de Mie généralisée ou en effectuant des calculs de type DDA (Discrete Dipole Approximation, [62]), sans oublier que les structures réellement synthétisées sont des bâtonnets dont la forme n'est pas rigoureusement celle d'une ellipsoïde.

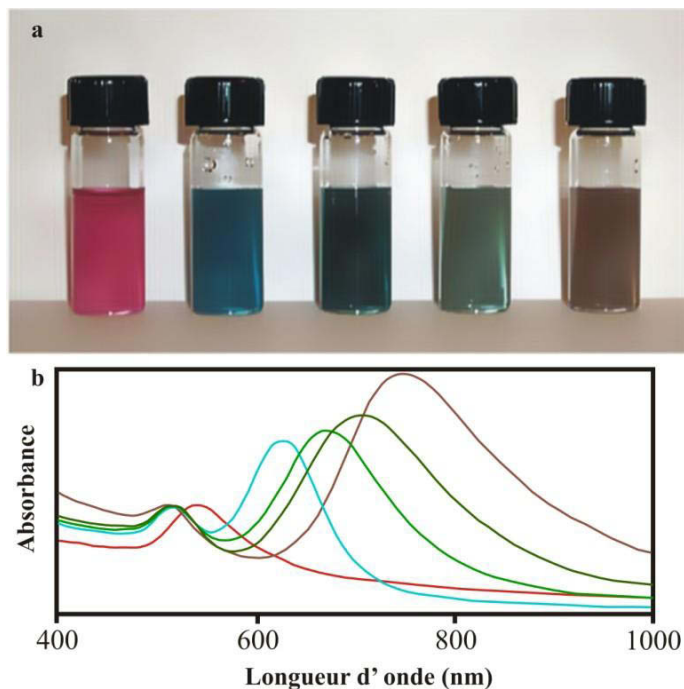


FIGURE 1.25 – Photographie de solutions contenant des nanobâtonnets d'or de différentes longueurs (a) et spectres UV-visible correspondants (b) d'après [63].

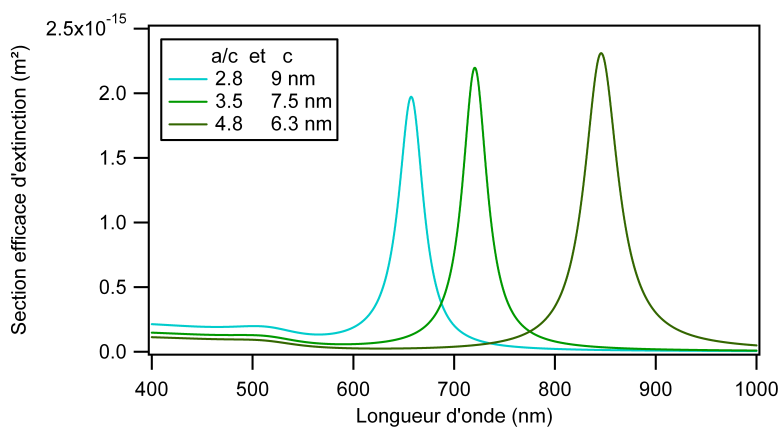


FIGURE 1.26 – Sections efficaces d'extinction calculées pour trois types de bâtonnets (modélisés par un ellipsoïde).

1.5.3 Cas du cylindre

Le cas du cylindre de taille finie est plus difficile à mettre en équations de manière analytique, l'idéal est de considérer la théorie de Mie généralisée. De façon simple, le

comportement plasmonique d'un cylindre sera proche de celui d'un sphéroïde prolate avec le même rapport d'aspect [64].

Chapitre 2

Spectroscopies vibrationnelles pour la caractérisation chimique

La spectroscopie est l'étude expérimentale de la décomposition d'un phénomène en fonction de l'énergie. Dans le cadre de l'étude des molécules, leurs mouvements peuvent être distingués par l'énergie associée aux processus sondés. Ainsi, l'énergie totale (E) d'une molécule est la somme des énergies de translation ($E_{translation}$), de rotation ($E_{rotation}$), de vibration ($E_{vibration}$), des électrons de valence ($E_{e^{-}.val}$), des électrons de cœur ($E_{e^{-}.cœur}$) et du noyau (E_{noyau}). Toutes ces énergies sont quantifiées sauf l'énergie de translation. Chaque mouvement décrit sous la forme de transition vibrationnelle ou électronique correspond à des gammes d'énergies différentes reprises dans la TABLE 2.1 et représentées sur la FIGURE 2.1

Type de transition	Énergie (eV)	Énergie (cm^{-1})	Domaine spectral
rotation	10^{-1} - 10^{-2}	1 - 10^2	Infrarouge lointain
vibration	1	10^3	Proche Infrarouge
électrons de valence	10 - 10^2	10^4 - 10^6	UV-visible
électrons de coeur	10^2 - 10^4	10^6 - 10^8	Rayons X
noyau	$>10^5$	$>10^9$	Rayons γ

TABLE 2.1 – Types de transitions moléculaires ou électroniques et ordres de grandeur des énergies associées.

Une transition n'est permise entre états énergétiques de la matière qu'à condition que l'onde incidente fournisse l'énergie correspondant à l'écart énergétique entre deux niveaux réels. Cette transition implique un phénomène de résonance, et l'approche spectroscopique qui consiste en la détection des fréquences de résonance apporte des informations sur la nature et l'état des molécules. La gamme spectrale du rayonnement infrarouge, de nombre d'onde ($\sigma(\text{cm}^{-1}) = 10^4/\lambda(\mu\text{m})$) compris entre 400 et 4000 cm^{-1} , correspond aux vibrations

des molécules. Pour définir un mode de vibration, on peut utiliser le nombre d'onde σ , la fréquence ν et la pulsation ω , qui sont reliés par :

$$\sigma(\text{cm}^{-1}) = 10^4 \lambda(\mu\text{m}) \quad (2.1)$$

$$\omega = 2\pi\nu \quad (2.2)$$

$$\omega = 2\pi c\sigma \quad (2.3)$$

avec c la vitesse de la lumière dans le vide ($3 \cdot 10^8$ m/s). Il est à noter qu'il faut ensuite utiliser l'unité adaptée : σ est donnée en cm^{-1} , ν en Hz, ω en rad.s^{-1} et λ en μm .

Il existe deux types de vibration : l'élongation et la déformation, comme illustré sur la FIGURE 2.2.

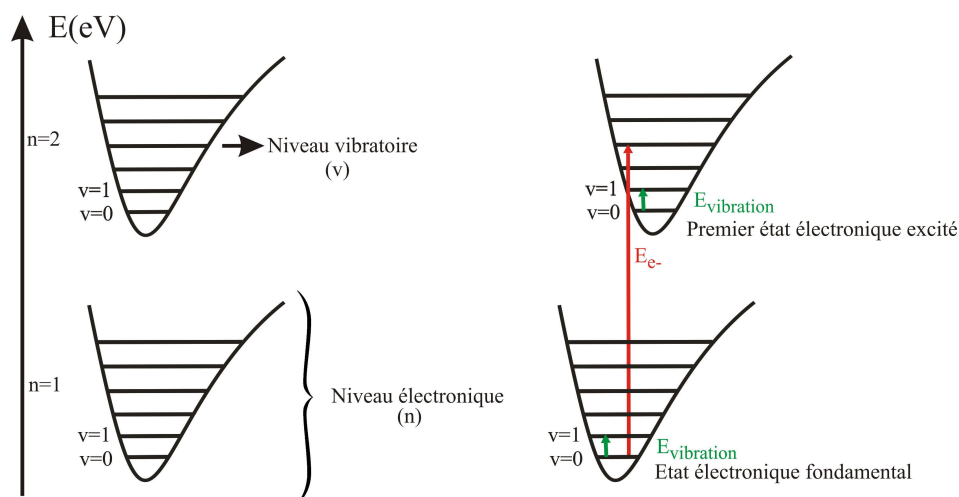


FIGURE 2.1 – Représentation schématique des niveaux d'énergie d'une molécule (gauche) et des transitions possibles entre niveaux (droite).

Pour des liaisons chimiques impliquant des atomes légers (C, H, N, O), les vibrations de déformation (bending) sont dans l'ensemble moins énergétiques que les vibrations d'élongation (stretching). Leurs nombres d'onde se situent autour de $1000\text{-}1500\text{ cm}^{-1}$ alors que ceux des vibrations d'élongation peuvent monter au-delà de 3500 cm^{-1} (généralement entre 1000 et 4000 cm^{-1}).

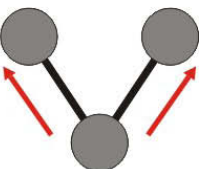
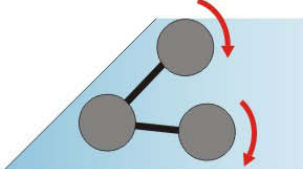
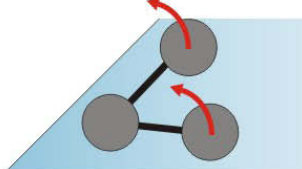
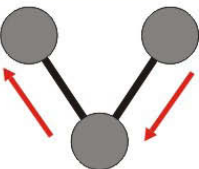
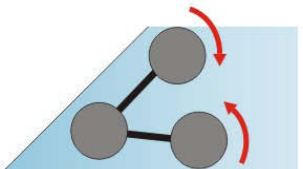
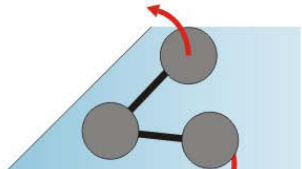
Vibrations d'allongement (stretching)	Vibrations de déformation (bending)	
	dans le plan	hors du plan
 symétrique	 bascule (rocking)	 balancement (wagging)
 antisymétrique	 cisaillement (scissoring)	 torsion (twisting)

FIGURE 2.2 – Représentation schématique des modes de vibration possibles d'une molécule.

Ce chapitre a pour but de présenter les techniques de spectroscopie vibrationnelle utilisées couramment : la spectroscopie Infrarouge (IR) et la spectroscopie Raman, ainsi que celle utilisée dans le cadre de mes travaux de thèse : la spectroscopie optique non linéaire d'ordre 2 par génération de la fréquence somme (SFG pour sum frequency generation). Cette dernière combine les règles de sélection moléculaires des deux premières techniques : il est donc important de comprendre chaque spectroscopie individuellement. Je présenterai donc les principes et les spécificités de chacune en les illustrant d'exemples expérimentaux.

2.1 Techniques de spectroscopie vibrationnelle

L'idée de cette partie est de donner les principes globaux des techniques.

Avant de détailler ces derniers, il est à préciser que, pour une molécule :

- le moment dipolaire μ est un vecteur, il comporte 3 composantes : μ_x , μ_y et μ_z telles que :

$$\vec{\mu} = \mu_x \vec{u}_x + \mu_y \vec{u}_y + \mu_z \vec{u}_z \quad (2.4)$$

avec $(O; \vec{u}_x, \vec{u}_y, \vec{u}_z)$ le repère cartésien représentant le laboratoire dans lequel l'étude a lieu.

- la polarisabilité α est un tenseur d'ordre 2 qui comporte 9 composantes :

$$\alpha = \begin{pmatrix} \alpha_{xx} & \alpha_{xy} & \alpha_{xz} \\ \alpha_{yx} & \alpha_{yy} & \alpha_{yz} \\ \alpha_{zx} & \alpha_{zy} & \alpha_{zz} \end{pmatrix} \quad (2.5)$$

Ce tenseur est symétrique ($\alpha_{xy} = \alpha_{yx}$, $\alpha_{xz} = \alpha_{zx}$, $\alpha_{yz} = \alpha_{zy}$), il y a donc un total de 6 composantes indépendantes.

- la susceptibilité non linéaire d'ordre 2 [$\chi^{(2)}$] est un tenseur de rang 3 et comporte 27 composantes car elle est liée au produit de μ et α .
- les intensités IR, Raman et SFG sont dépendantes de la variation de ces composantes par rapport aux coordonnées normales (Q_q) du mode q de vibration. Elles représentent un système de coordonnées indépendantes propres à chaque vibration. Plus simplement, pour une vibration dans le plan, la coordonnée normale représente la distance entre les deux atomes.

2.1.1 Absorption Infrarouge

La spectroscopie infrarouge [65, 66, 67, 68] est directement liée à l'absorption de ce type de rayonnement par une molécule. Lorsque la fréquence de ce dernier correspond à une transition énergétique possible, alors on observe une bande d'absorption (FIGURE 2.3).

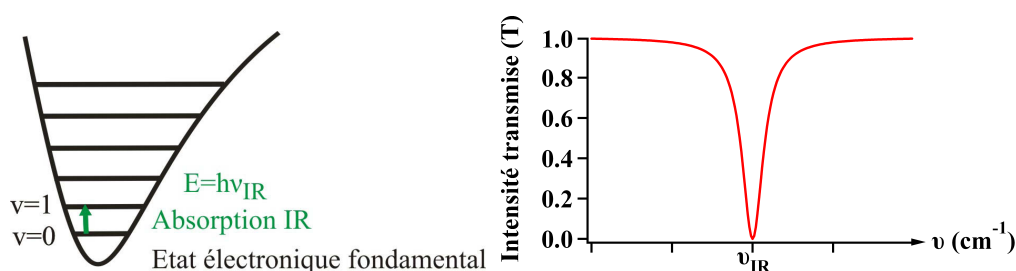


FIGURE 2.3 – Représentation schématique de l'absorption Infrarouge entre deux niveaux vibratoires.

Les premiers spectromètres IR étaient de type dispersif (séparation des longueurs d'onde de la source par un réseau) et présentaient un temps d'acquisition long dû au balayage point par point en longueur d'onde. Actuellement, des spectrophotomètres FTIR (pour Fourier Transform InfraRed) sont presque exclusivement utilisés. Leur but est d'acquérir une information sur l'absorption moléculaire pour toutes les longueurs d'onde simultanément. Dans cette optique, un interféromètre de Michelson est utilisé ; afin d'encoder spectralement toute l'information, on mesure l'intensité transmise en fonction de la différence de marche (interférogramme), une transformée de Fourier permet alors d'obtenir le spectre infrarouge de la molécule étudiée.

Un spectre représente le pourcentage de transmission du système moléculaire sondé (transmittance, T) en fonction des nombres d'onde (en cm^{-1} , grandeur énergétique). On observe alors des creux lorsqu'une transition est permise. Il est également possible de tracer l'absorbance ($A = \log(1/T)$) en fonction du nombre d'onde. Dans ce cas, la résonance

observée a la forme d'un pic (FIGURE 2.4).

Il est possible de décrire la physique du phénomène d'élongation par l'étude de la vibration entre deux atomes, ce qui équivaut au cas d'une molécule diatomique. On suppose alors que le nombre d'onde associé à la vibration d'une liaison chimique au sein d'une molécule est peu dépendant du reste de la molécule. Dans le cas de molécules plus complexes, ce sont les groupes fonctionnels qui vibrent quasiment indépendamment. Deux atomes A (masse m_A) et B (masse m_B) reliés entre eux par une liaison chimique covalente sont susceptibles de se déplacer autour de leur position d'équilibre. On assimile cette liaison à un ressort de constante de raideur k (oscillateur harmonique). L'énergie d'oscillation des deux atomes autour de leur position d'équilibre est obtenue à partir de la loi de Hooke¹ et on obtient :

$$\sigma(m^{-1}) = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{k}{\gamma}} \quad (2.6)$$

avec $\gamma = \frac{m_A \cdot m_B}{m_A + m_B}$, masse réduite du système.

k donne une mesure de la force de la liaison. Cette force et donc la fréquence (et le nombre d'onde) de vibration d'élongation associée, augmente avec la multiplicité (nombre de doublets électroniques formant la liaison chimique). L'énergie de vibration E_v associée à cette fréquence est quantifiée et s'exprime, pour un état vibratoire v (FIGURE 2.3) :

$$E_v = (v + \frac{1}{2})hc\sigma(m^{-1}) \quad (2.7)$$

Dans l'approximation harmonique, une transition vibrationnelle est possible uniquement pour $\Delta v = \pm 1$ (règle de transition) et sera active si la vibration provoque une variation du moment dipolaire μ ($\vec{\mu} = \sum_i q_i \vec{r}_i$) de la molécule (variation de la répartition des charges, q_i) :

$$\frac{\partial \mu}{\partial Q} \neq 0 \quad (2.8)$$

L'intensité d'absorption infrarouge $I^{IR}(\omega_{IR})$ polarisée suivant la direction x , pour un mode de vibration de fréquence ω_j , de largeur Γ_j , de coordonnées normale Q_j , pour N molécules étudiées, est de la forme [68] :

$$I_x^{IR}(\omega_{IR}) = N \frac{1}{2\gamma_j \omega_j} \left\langle \left(\frac{\partial \mu_x}{\partial Q} \right)_j^2 \right\rangle \frac{\Gamma_j^2}{(\omega_{IR} - \omega_j)^2 + \Gamma_j^2} \quad (2.9)$$

où $\langle \rangle$ représente la moyenne sur l'orientation possible des molécules.

Un spectre infrarouge sera alors obtenu en sommant sur j tous les modes de vibration. Il est possible de définir une grandeur physique qui mesure l'intensité infrarouge

1. Cette loi de comportement a été énoncée par Robert Hooke, par la phrase en latin : *ut tensio sic vis* (en 1678 ; expériences datant de 1675), ce qui signifie « telle extension, telle force », ou bien en termes modernes « l'allongement est proportionnel à la force ».

d'absorption, la section efficace d'absorption σ_{IR} (cm^2) comme le coefficient de proportionnalité entre la lumière absorbée P_{IR} (photon.s^{-1}) et incidente I_0 ($\text{photon.s}^{-1}.\text{cm}^{-2}$) : $P_{IR} = \sigma_{IR}I_0$. Pour comparaison, il est d'usage de donner cette grandeur par molécule. En spectroscopie Infrarouge d'absorption, la section efficace est de l'ordre de 10^{-21} $\text{cm}^2/\text{molécule}$ [67].

Chaque molécule présente alors une signature vibrationnelle IR qui lui est propre, ce qui permet de mettre en évidence sa présence dans un composé (en chimie analytique par exemple). Dans la zone $2800\text{-}3100\text{ cm}^{-1}$, on observe les modes de vibration d'élongation des liaisons C-H. Sur la FIGURE 2.4, on distingue plusieurs modes de vibrations à des positions et avec des intensités relatives différentes pour des molécules (FIGURE 2.5) ayant des structures géométriques proches mais des groupements chimiques différents. Pour la molécule de (3-aminopropyl)triéthoxysilane (APTES), on observe les modes de vibration symétrique et antisymétrique d'élongation des CH_3 terminaux et asymétrique des CH_2 de chaîne pour des fréquences respectives de 2885 , 2928 et 2972 cm^{-1} . Pour la molécule de (3-cyanopropyl)trichlorosilane (CNPTClS), on observe uniquement deux modes de vibration dans cette gamme, vibrations antisymétrique et symétrique des CH_2 de chaîne de fréquences respectives de 2890 et 2940 cm^{-1} .

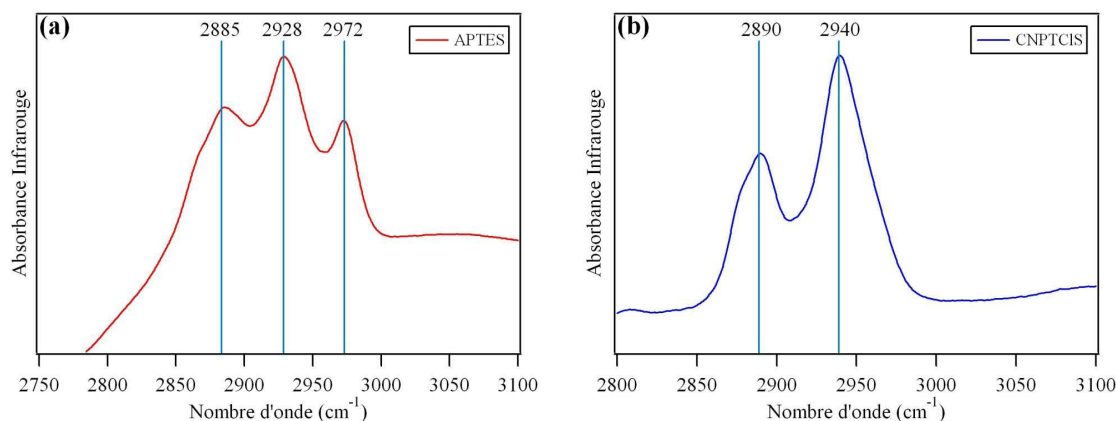


FIGURE 2.4 – Spectres infrarouges en absorbance pour les deux molécules : APTES (a) et CNPTClS (b). Une goutte de produit pur est déposée sur du silicium. J'ai réalisé ces mesure en utilisant un spectrophotomètre FTIR (Brucker Vertex 70, détecteur MCT 400-4000 cm^{-1}) avec un module ATR (réflexion totale atténuée).

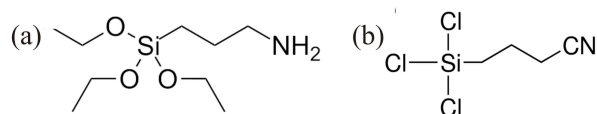


FIGURE 2.5 – Formules topologiques du (a) (3-aminopropyl)triéthoxysilane, APTES et (b) (3-cyanopropyl)trichlorosilane, CNPTClS.

2.1.2 Diffusion Raman

La spectroscopie Raman [65, 66, 68] est basée sur le fait que des molécules soumises à un rayonnement diffusent une partie de la lumière dans toutes les directions. Le rayonnement est émis suivant trois mécanismes : la diffusion *Rayleigh* qui a lieu à la même longueur d'onde que la lumière incidente, et les diffusions Raman *Stokes* et *Anti-Stokes*. Pour celles-ci, la longueur d'onde du rayonnement diffusé est différente de celle du rayonnement incident. La différence de longueur d'onde se situe dans l'infrarouge moyen et correspond aux transitions vibrationnelles des molécules. L'intensité des transitions détectées est au mieux égale à 0,0001% de celle de la source. Ces différents mécanismes sont présentés sur la FIGURE 2.6.

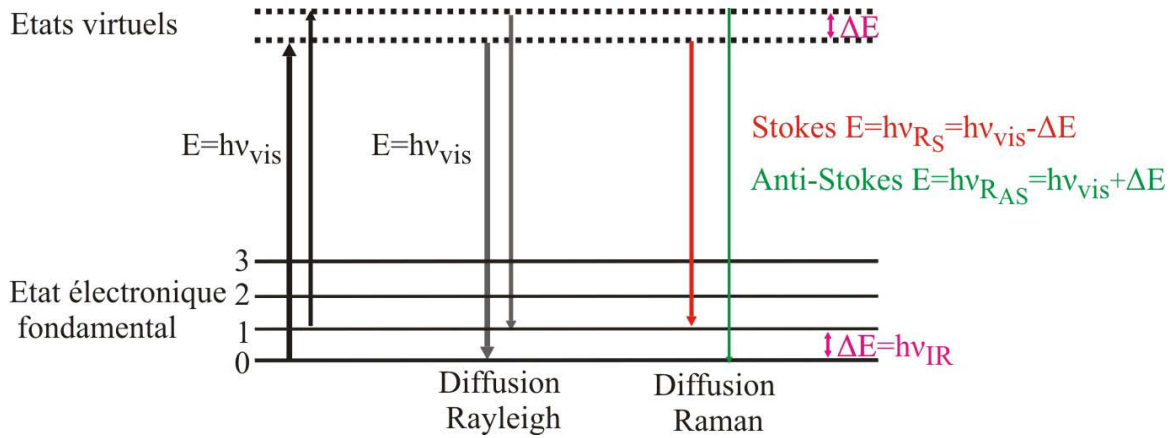


FIGURE 2.6 – Origine des diffusions Rayleigh et Raman.

Lorsqu'on illumine une molécule par un rayonnement de fréquence ν_{vis} , le champ électrique E de l'onde peut être représenté par une onde plane :

$$E = E_0 \cos(2\pi\nu_{vis}t) \quad (2.10)$$

où $|E_0|$ est l'amplitude de l'onde. L'interaction du champ électrique avec les électrons du nuage électronique induit un dipôle de moment dipolaire p donné par l'équation :

$$p = \alpha E \quad (2.11)$$

où α est la polarisabilité de la molécule et constitue une mesure de la déformation de la liaison chimique par le champ électrique. Ici, contrairement au cas des nanoparticules, les charges (électrons pour les nanoparticules et atomes chargés pour les molécules) ne sont pas libres. Le mouvement des atomes formant la liaison chimique induit une oscillation de la liaison autour de sa position (r) d'équilibre (r_{eq}) à une pulsation ω_{IR} avec une amplitude (r_m) :

$$r - r_{eq} = r_m \cos(\omega_{IR} t) \quad (2.12)$$

La liaison chimique est alors assimilée à deux masses (atomes) accrochées à un ressort oscillant à une pulsation ω_{IR} . La polarisabilité varie alors en fonction de la distance :

$$\alpha = \alpha_0 + (r - r_{eq}) \left(\frac{\partial \alpha}{\partial r} \right)_{r=r_{eq}} \quad (2.13)$$

Ainsi, le moment dipolaire s'écrit :

$$p = \alpha_0 E_0 \cos(\omega_{vis} t) + \quad (2.14)$$

$$\frac{E_0}{2} r_m \left(\frac{\partial \alpha}{\partial r} \right)_{r=r_{eq}} \cos((\omega_{vis} - \omega_{IR})t) + \quad (2.15)$$

$$\frac{E_0}{2} r_m \left(\frac{\partial \alpha}{\partial r} \right)_{r=r_{eq}} \cos((\omega_{vis} + \omega_{IR})t) \quad (2.16)$$

Le premier terme représente la diffusion Rayleigh (diffusion élastique). Le deuxième et le troisième termes correspondent respectivement aux diffusions Raman Stokes et Anti-Stokes (diffusion inélastique, interaction photons-molécules).

Nous verrons plus loin, lors de la description des spectroscopies SFG/DFG, que ces somme et différence d'énergie sont également à l'origine des phénomènes observés. En effet, le moment dipolaire \vec{p} induit une polarisation dans le milieu à l'origine des spectroscopies non linéaires d'ordre 2.

D'un point de vue de la probabilité des transitions, la diffusion Stokes est favorisée. Il est plus facile de réaliser une transition d'un état plus peuplé vers un état moins peuplé que l'inverse. Sachant que le nombre d'électrons dans un état donné $N(i)$ est donnée par la répartition de Boltzmann : $N(i) = N(0)e^{(-h\nu_i/k_B T)}$, avec h la constante de Planck, ν_i l'énergie du niveau électronique i , k_B la constante de Boltzmann, T la température et $N(0)$ nombre d'électrons dans le niveau fondamental ; il est évident que l'intensité de la diffusion Stokes est plus importante que la l'intensité de la diffusion Anti-Stokes.

Une molécule présente donc une activité Raman si sa polarisabilité (α) est fonction de la distance (r) , autrement dit si les atomes de la liaison chimique oscillent :

$$\left(\frac{\partial \alpha}{\partial r} \right)_{r=r_{eq}} = 0 \quad (2.17)$$

L'intensité d'émission Raman I^{Raman} pour un mode de vibration de fréquence ω_j , de largeur Γ_j , après intégration selon toutes les directions de l'espace, pour une excitation polarisée x et une détection suivant cette même direction de polarisation, est de la forme [68] :

$$I^{Raman}(\Delta\omega = \omega_R - \omega_{vis}) = N \frac{1}{2\gamma\omega_i} \left\langle \left[\frac{\partial \alpha_{xx}^{(1)}}{\partial Q} \right]_i^2 \right\rangle \frac{\Gamma_j^2}{(\Delta\omega - \omega_j)^2 + \Gamma_j^2} \quad (2.18)$$

Il est également possible de définir une grandeur physique qui mesure l'intensité de diffusion Raman, la section efficace σ_{RS} (cm²) comme le coefficient de proportionnalité entre la lumière diffusée I_{RS} (photon.s⁻¹) et incidente I_0 (photon.s⁻¹.cm⁻²) : $I_{RS} = \sigma_{RS} I_0$.

Ainsi, la section efficace d'extinction est de l'ordre de 10⁻²⁹ cm²/molécule [67]. En comparaison, cette section efficace est 10⁸ fois plus petite qu'en infrarouge.

En spectroscopie Raman, la source d'illumination se situe généralement dans la gamme spectrale visible (rouge ou vert, par exemple). En détectant les photons émis Stokes/Anti-Stokes, on obtient un spectre Raman du système moléculaire étudié : on trace l'évolution de l'intensité Raman en fonction du décalage en nombre d'onde (FIGURE 2.7).

Sur le spectre Raman (mesure de la diffusion Stokes) d'une solution de citrate saturée obtenu avec une illumination de 785 nm, on observe les deux modes de vibration symétrique et antisymétrique des CH₂ à 2966 et 2920 cm⁻¹. La bande vers 1750 cm⁻¹ correspond au mode d'élongation de la liaison C=O ; tandis que la début de bande vers 3200 cm⁻¹ correspond à l'élongation de la liaison O-H.

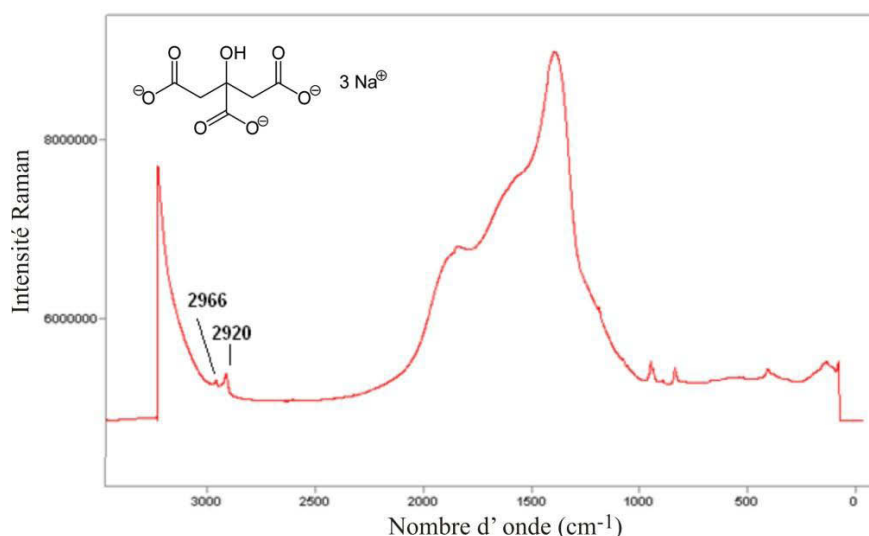


FIGURE 2.7 – Spectre Raman du citrate en solution aqueuse saturée. Les mesures Raman ont été réalisées par Maroua Ben Haddada du LRS avec un spectromètre Raman modulaire (HL5R) de Kaiser Optical Systems Inc. (USA) équipé d'une diode laser à haute puissance proche infrarouge à 785 nm (400 mW) couplée par fibre de verre à une sonde holographique (pour les échantillons en solution). La puissance de sortie du laser est de 10 mW. La sonde est placée à peu près à 8 cm du fond de la cuve. Pour chaque spectre, 30 acquisitions de 5 s étaient enregistrées pour améliorer le rapport signal/bruit.

2.1.3 Spectroscopie exaltée de surface

Pour ces deux techniques infrarouge et Raman, il est possible d'exalter les réponses moléculaires en adsorbant les molécules sur des nanostructures métalliques et bénéficier de l'amplification du champ local dues à ces nanostructures [67, 69] comme je l'ai évoqué dans le chapitre 1. Lorsque l'exaltation de champ local est employée pour améliorer la sensibilité des deux techniques, on parle alors de SEIRA (Surface-Enhanced Infra-Red Absorption) et de SERS (Surface-Enhanced Raman Spectroscopy).

Les intensités SEIRA (I_{SEIRA}) et SERS (I_{SERS}) dépendent de l'amplitude du champ électrique local E_{loc} dans lequel baignent les molécules. Ce champ électrique local est dû à la présence des nanoparticules et dépend donc de la fréquence des rayonnements incident et émis. Il est possible de définir un facteur d'amplification de champ local $f(\omega) = \left| \frac{E_{loc}(\omega)}{E_0} \right|$, pour un champ électrique incident E_0 .

I_{SEIRA} et I_{SERS} seront, pour un nombre N de molécules excitées, de la forme suivante :

$$I_{SEIRA} = N \left| \frac{E_{loc}(\omega_{IR})}{E_0} \right|^2 \quad (2.19)$$

$$I_{SERS}(\omega_R) = N \left| \frac{E_{loc}(\omega_{vis})}{E_0} \right|^2 \cdot \left| \frac{E_{loc}(\omega_R)}{E_0} \right|^2 \quad (2.20)$$

En ce qui concerne l'infrarouge, l'intensité est amplifiée d'un facteur $f^2(\omega_{IR})$. L'amplification SEIRA est donc moins efficace qu'en SERS. Cependant, les sections efficaces propres à chaque technique (10^{-21} cm²/molécules pour l'infrarouge et 10^{-29} cm²/molécules pour le Raman) étant dans un rapport 10^8 , une faible amplification infrarouge reste bénéfique à l'étude vibrationnelle d'un petit nombre de molécules. Dans ce cas, les structures plasmoniques devront être résonnantes dans l'infrarouge. Il y a deux possibilités : utiliser des structures de tailles micrométriques [69] ou déposer des îlots métalliques de manière contrôlée sur un substrat [67] (cela permet alors de détecter quelques centaines de molécules).

Dans le cas du SERS, comme $\omega_{IR} \ll \omega_{vis}$, il est possible de faire l'approximation $E_{loc}(\omega_R) \approx E_{loc}(\omega_{vis}) = fE_0$. Ainsi, pour une amplification f du champ local, on a une exaltation f^4 de l'intensité Raman. Puisque f peut atteindre des valeurs comprises entre 10 et 100 (pour des nanoparticules métalliques en interaction lorsque la fréquence de la résonance plasmon coïncide avec la fréquence du faisceau incident) l'intensité Raman augmente d'un facteur 10^4 à 10^8 et permet ainsi la détection des signaux Raman de quelques molécules ou de monocouches organiques, comme illustré sur la FIGURE 2.8.

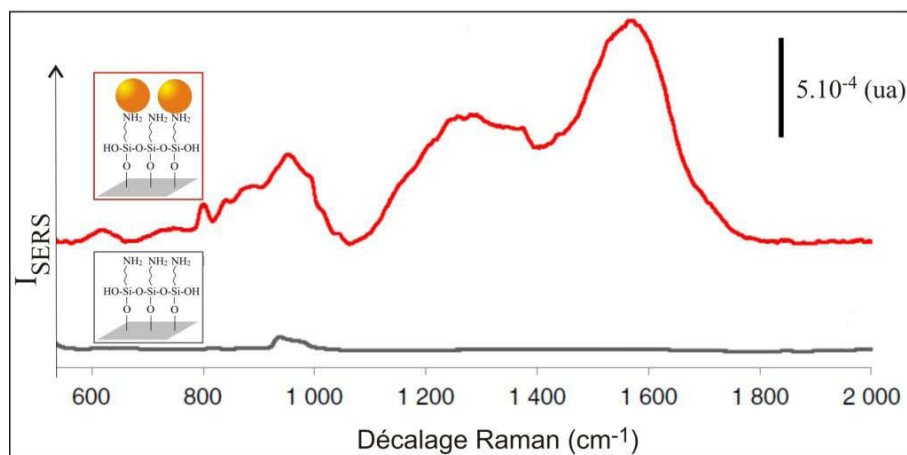


FIGURE 2.8 – Spectres Raman d’une monocouche d’APTES avec (rouge, SERS) et sans (gris) nanoparticules ([70]).

Le spectre SERS (FIGURE 2.8, rouge) est obtenu à une longueur d’onde d’excitation de 785 nm. On y observe, en plus du mode de vibration aux alentours de 950 cm^{-1} dû au silicium, une bande de vibration entre 900 et 1100 cm^{-1} qui provient des modes de vibrations des liaisons C-C du citrate et de l’APTES. Nous verrons dans le chapitre 4 que les nanoparticules synthétisées par voie chimique lors de ce travail sont stabilisées par le citrate. De plus, une bande est observée entre 1200 et 1400 cm^{-1} et correspond aux groupements carboxylate du citrate ; tandis que la bande située vers 1600 cm^{-1} provient des modes d’élongation de la liaison C=O du citrate.

2.1.4 Spectroscopie optique non linéaire d’ordre deux

Les techniques de spectroscopie optique du second ordre de génération de fréquence somme (SFG) et différence (DFG) combinent les deux techniques de spectroscopie vibrationnelle précédentes (FIGURE 2.9) [68, 71, 72]. Dans ce cas, deux faisceaux incidents illuminent les molécules pour donner un troisième faisceau : on a un phénomène de mélange à trois ondes. Un mode de vibration sera donc actif en SFG, s’il est simultanément actif en Raman et en IR. Expérimentalement, les règles de sélection s’avèrent moins strictes en SFG. La rupture de symétrie des échantillons et le processus d’adsorption ou d’interaction avec le substrat impliquent la rupture partielle de symétrie des molécules et rend actifs en infrarouge des modes initialement actifs seulement en Raman [73].

Historiquement, le processus fut étudié de manière théorique par Nicolaas Bloembergen [74, 75] qui a obtenu le Prix Nobel de Physique en 1981 pour ses travaux d’applications des lasers. En 1987, Yuen-Ron Shen [71] a réalisé la première mesure de spectroscopie optique non linéaire de génération de fréquence somme d’un film moléculaire à la surface de l’eau. Cette sensibilité surfacique est la spécificité principale de cette spectroscopie (voir partie 2.2.1). Pour cette raison, elle est souvent qualifiée de spectroscopie de surface.

Le but de ma thèse est de mettre en évidence un couplage entre la résonance plasmon de surface de nanoparticules métalliques et la réponse vibrationnelle de molécules adsorbées à leur surface. Cette spectroscopie optique non linéaire surfacique permet également l'étude chimique fine de l'état de surface des échantillons que je réalise et étudie. L'idée est de rendre cette technique plus sensible afin de pouvoir étudier, à moyen terme, un nombre de molécules plus faible, ou des systèmes biologiques fragiles.

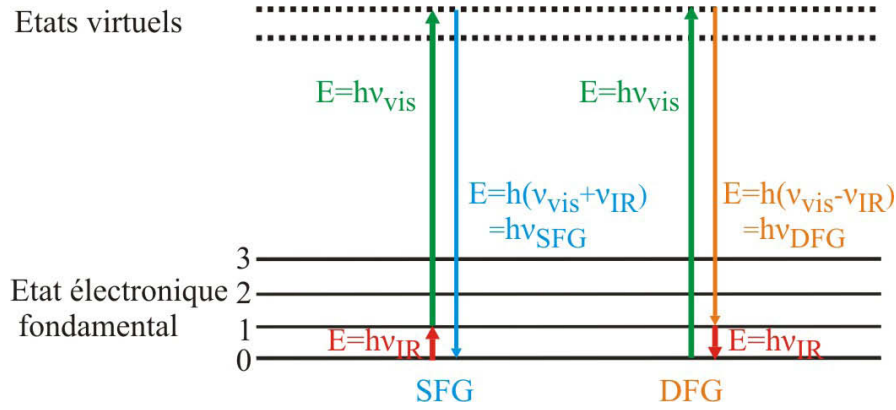


FIGURE 2.9 – Illustrations des processus SFG et DFG.

L'intensité d'émission SFG (I_{SFG}) pour un mode de vibration de fréquence ω_j , de largeur Γ_j , dans le cas où les faisceaux SFG, visible et infrarouge sont respectivement polarisés suivant x , x et z , est de la forme [68] :

$$I_{xxz}^{SFG}(\omega) = |\chi_{xxz}^{(2)}(\omega)|^2 \quad (2.21)$$

$$\chi_{xxz}^{(2)}(\omega_{IR}) = \frac{N}{\varepsilon_0} \frac{1}{2\gamma\omega_j} \left\langle \left[\frac{\partial \alpha_{xx}^{(1)}}{\partial Q} \right]_j \left[\frac{\partial \mu_z}{\partial Q} \right]_j \right\rangle \frac{1}{\omega_{IR} - \omega_j + i\Gamma_j} \quad (2.22)$$

On comprend dès lors l'importance de l'exaltation de surface pour la spectroscopie optique non linéaire. Au vu des valeurs précédentes concernant les sections efficaces de chaque technique, il semble logique de commencer par amplifier le terme lié à la spectroscopie Raman et donc de faire coïncider la fréquence plasmon de résonance avec les fréquences visibles (visible incident, SFG et DFG générées).

2.2 Génération de fréquence somme (et différence)

Dans cette section, j'expose de manière théorique la façon dont on peut tirer profit des propriétés diélectriques non linéaires des surfaces afin de disposer d'un outil pour leur caractérisation optique.

2.2.1 Éléments théoriques d'optique non linéaire

Lorsqu'un champ électrique interagit avec la matière, il la polarise, ce qui crée une séparation des charges positives et négatives. Dans le cadre de l'approximation dipolaire électrique, chaque atome de numéro atomique Z peut être modélisé par un moment dipolaire $\vec{p} \triangleq Ze\overline{NP}$ où N et P sont respectivement les barycentres des charges négatives et positives. La grandeur macroscopique associée dans l'approximation des milieux continus, appelée polarisation, est définie en tant que densité volumique de moment dipolaire.

$$\vec{P} \triangleq \frac{d\vec{p}}{d^3r} \quad (2.23)$$

De manière phénoménologique, on relie localement cette polarisation \vec{P} au champ électrique incident \vec{E} . Cette relation constitutive est la marque du lien de causalité entre champ et polarisation. L'établissement de cette relation consiste à réaliser le développement en série de \vec{P} via l'introduction de tenseurs $[\chi^{(n)}]$ appelés susceptibilités d'ordre n et caractéristiques du milieu.

$$\vec{P} = \varepsilon_0 [\chi^{(1)}] \vec{E} + \varepsilon_0 [\chi^{(2)}] \vec{E} \otimes \vec{E} + \dots \quad (2.24)$$

Le terme d'ordre 1 correspond à l'optique linéaire classique, les termes suivants décrivent l'optique non linéaire. Ils sont en général négligeables sauf quand l'amplitude du champ électrique \vec{E} devient importante. C'est le cas lorsqu'on utilise des lasers à impulsions courtes. En effet, dans le contexte de la SFG, l'approximation linéaire n'est plus suffisante. L'amplitude du champ incident fourni par le laser est facilement de l'ordre de 10^7 V/m, même si elle dépend de la puissance du laser, de la focalisation et de la durée d'une impulsion. La TABLE 2.2 donne quelques valeurs typiques pour les susceptibilités d'ordre 2. Comme le processus de fréquence somme provient du terme d'ordre 2, il est inutile d'étendre le développement au delà.

Matériaux	$\chi^{(2)}$ (m/V)
AsGa	4.10^{-10}
LiNbO ₃	5.10^{-12}
β -BaB ₂ O ₄	$3,9.10^{-12}$
Quartz	8.10^{-13}

TABLE 2.2 – Valeurs de susceptibilité non linéaire d'ordre 2 de différents matériaux, calculées d'après [72].

De cette manière, pour deux champs incidents monochromatiques \vec{E}_{vis} et \vec{E}_{IR} supposés parallèles et d'égales amplitudes, de la forme suivante :

$$\vec{E}_{vis} = \vec{E}(\omega_{vis}) \text{ et } \vec{E}_{IR} = \vec{E}(\omega_{IR}) \text{ avec } \vec{E}(\omega) = E_0 \cos(\omega t) \vec{u}_x \quad (2.25)$$

avec \vec{u}_x la direction des champs et E_0 leur amplitude.

On calcule, pour le terme d'ordre 2 de la polarisation sur x :

$$P_x^{(2)} = \varepsilon_0 \chi_{xxx}^{(2)} (E_{vis}^x + E_{IR}^x)^2 = \varepsilon_0 \chi_{xxx}^{(2)} E_0^2 \begin{cases} 1 & \text{(i)} \\ + \frac{1}{2} (\cos(2\omega_{vis}t) + \cos(2\omega_{IR}t)) & \text{(ii)} \\ + \cos(\omega_{vis} + \omega_{IR})t & \text{(iii)} \\ + \cos(\omega_{vis} - \omega_{IR})t & \text{(iv)} \end{cases} \quad (2.26)$$

Chacun de ces termes s'interprète comme (i) une rectification optique, (ii) la génération des secondes harmoniques (SHG), (iii) la SFG, et (iv) la DFG.

Les termes (iii) et (iv) font intervenir les mêmes somme et différence que les processus de diffusion Raman. Ainsi, le processus de génération de fréquence somme est à rapprocher de la diffusion Raman Anti-Stokes, tandis que le processus de génération de fréquence différence s'apparente à la diffusion Raman Stokes.

Notons bien que, pour les matériaux centrosymétriques (qui possèdent une symétrie d'inversion), il ne peut y avoir de signal SFG réfléchi ou transmis en volume. En effet, dans ce cas, la susceptibilité d'ordre 2 est nécessairement nulle (annexe B). Ainsi, hormis le cas des matériaux anisotropes ou chiraux, la manifestation du caractère non linéaire d'un milieu ne peut avoir lieu qu'en surface, compte tenu de la rupture de symétrie que cela implique. Dans le cas particulier des surfaces planes isotropes (*i.e.* des échantillons étudiés dans ma thèse), seules quatre (annexe C) des vingt-sept composantes du tenseur de rang trois $[\chi^{(2)}]$ sont non nulles et indépendantes. Nous allons donc pouvoir exprimer simplement le champ $\vec{E}_{SFG} = \vec{E}(\omega_{vis} + \omega_{IR})$ du faisceau SFG généré à partir des champs \vec{E}_{vis} et \vec{E}_{IR} incidents dans le cas des surfaces analysées comme illustré à la FIGURE 2.10.

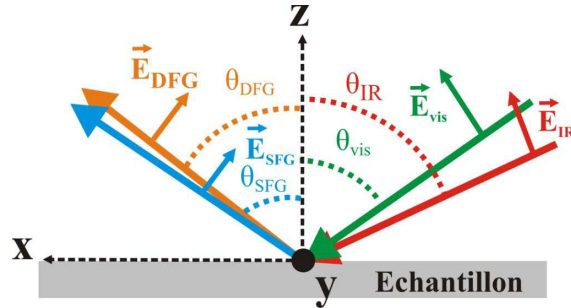


FIGURE 2.10 – Directions et polarisations des différents faisceaux visible, infrarouge, SFG et DFG.

Son énergie et sa direction sont déterminée par deux lois fondamentales : (i) la conser-

vation de l'énergie et (ii) la conservation de l'impulsion. Donc, pour un photon SFG $(\omega_{SFG}, \vec{k}_{SFG})$, on peut écrire :

$$\omega_{SFG} = \omega_{vis} + \omega_{IR} \quad (2.27)$$

$$\vec{k}_{SFG} = \vec{k}_{vis} + \vec{k}_{IR} \quad (2.28)$$

La configuration de l'expérience est représentée FIGURE 2.10. En projetant sur l'axe x on obtient :

$$\theta_{SFG} = \arcsin \frac{\omega_{vis} \sin \theta_{vis} + \omega_{IR} \sin \theta_{IR}}{\omega_{vis} + \omega_{IR}} \quad (2.29)$$

Il est à noter que la conservation de l'impulsion n'est obtenue que selon x (le désaccord de phase entre les trois ondes selon z est négligeable en raison de la faible épaisseur du matériau sondé).

2.2.2 Intensité de génération de la fréquence somme

Nous cherchons maintenant à relier la susceptibilité d'ordre 2 de l'échantillon à l'intensité SFG. Pour cela, nous partons de sa définition : $\vec{P}^{(2)}(\omega) = [\chi^{(2)}(\omega; \omega_1, \omega_2)] \vec{E}(\omega_1) \otimes \vec{E}(\omega_2)$. Pour le champ total $\vec{E} = \vec{E}_{vis} + \vec{E}_{IR}$, apparaissent quatre termes :

$$\vec{P}^{(2)}(\omega) = [\chi^{(2)}(\omega; \omega_1, \omega_2)] \left(\vec{E}_{vis}^2 + \vec{E}_{IR}^2 + \vec{E}_{vis} \otimes \vec{E}_{IR} + \vec{E}_{IR} \otimes \vec{E}_{vis} \right) \quad (2.30)$$

Au regard du calcul effectué précédemment, on sait que les termes carrés (au sens du produit tensoriel) donnent les deux contributions SHG visible et SHG infrarouge, tandis que les termes croisés donnent les contributions SFG et DFG. Isoler la contribution SFG revient donc à calculer $\vec{P}^{(2)}(\omega_{SFG})$:

$$P_i^{(2)}(\omega_{SFG}) = \vec{u}_i \cdot [\chi^{(2)}] \left(\vec{E}(\omega_{vis}) \otimes \vec{E}(\omega_{IR}) + \vec{E}(\omega_{IR}) \otimes \vec{E}(\omega_{vis}) \right) = 2 \sum_{j,k} \chi_{ijk}^{(2)} E_j^{vis} E_k^{IR} \quad (2.31)$$

Dans le cas de la configuration de polarisation *ppp* (voir FIGURE 3.1 pour la définition de la polarisation p) : $\vec{E}_n = \vec{p}(\theta_n) E_n$ pour $n = vis, IR, SFG$ et avec $\vec{p}(\theta) \triangleq \pm \cos \theta \vec{u}_x + \sin \theta \vec{u}_z$ (+ pour incident, et $-$ pour réfléchi). Par ailleurs, les coefficients de transmission et de réflexion de l'échantillon sont à considérer, ce que l'on peut faire en affectant à chaque composante de $[\chi^{(2)}]$ le coefficient de Fresnel F_{ijk} géométriquement associé, qui dépend de ω_{SFG} , ω_{vis} et ω_{IR} [76]. En tenant compte des simplifications établies en annexe B (et en s'affranchissant du facteur 2 pour simplification), on obtient alors pour les échantillons réalisés, caractérisés et étudiés ici :

$$P^{(2)}(\omega_{SFG}) = \chi_{eff}^{(2)} E_{IR} E_{vis} \quad (2.32)$$

avec :

$$\chi_{eff}^{(2)} = -F_{xxz} \chi_{xxz}^{(2)} - F_{xzx} \chi_{xzx}^{(2)} + F_{zzz} \chi_{zzz}^{(2)} + F_{zxx} \chi_{zxx}^{(2)} \quad (2.33)$$

On montre alors que l'expression théorique de l'intensité SFG (I_{SFG}^{th}) vaut :

$$I_{SFG}^{th} = \frac{8\pi^3 \omega_{SFG}^2}{c^3 \cos^2 \theta_{SFG}} \chi_{eff}^{(2)2} I_{IR} I_{vis} \quad (2.34)$$

Maintenant que nous avons relié la susceptibilité effective, en configuration de polarisation *ppp*, à l'intensité SFG mesurée, il faut calculer les facteurs de proportionnalité pour en déduire les susceptibilités non linéaires d'ordre deux, ou autrement dit les réponses vibrationnelles des molécules composant les échantillons étudiés.

2.2.3 Facteurs de Fresnel

On se place dans le cas d'un échantillon (interface) modélisé par trois couches homogènes distinctes (FIGURE 2.11) : un substrat $n_2(\omega)$ sur lequel est déposé le milieu ayant une réponse non linéaire ($n_3(\omega)$, d'épaisseur très inférieure aux longueurs d'onde optiques) surmonté d'air $n_1(\omega)$.

Air	\mathbf{n}_1
Milieu non linéaire	\mathbf{n}_3
Substrat	\mathbf{n}_2

FIGURE 2.11 – Modèle à trois couches d'une interface.

Les facteurs de proportionnalité sont définis par :

$$F_{xxz} = F_x(\omega_{SFG}) F_x(\omega_{vis}) F_z(\omega_{IR}) \cos \theta_{SFG} \cos \theta_{vis} \sin \theta_{IR} \quad (2.35)$$

$$F_{xzx} = F_x(\omega_{SFG}) F_z(\omega_{vis}) F_x(\omega_{IR}) \cos \theta_{SFG} \sin \theta_{vis} \cos \theta_{IR} \quad (2.36)$$

$$F_{zzz} = F_z(\omega_{SFG}) F_z(\omega_{vis}) F_z(\omega_{IR}) \sin \theta_{SFG} \sin \theta_{vis} \sin \theta_{IR} \quad (2.37)$$

$$F_{zxx} = F_z(\omega_{SFG}) F_x(\omega_{vis}) F_x(\omega_{IR}) \sin \theta_{SFG} \cos \theta_{vis} \cos \theta_{IR} \quad (2.38)$$

où les facteurs de Fresnel sont définis par :

$$F_x(\omega) = \frac{2n_1(\omega) \cos(r)}{n_1(\omega) \cos(r) + n_2(\omega) \cos(i)} \quad (2.39)$$

$$F_y(\omega) = \frac{2n_1(\omega) \cos(i)}{n_1(\omega) \cos(i) + n_2(\omega) \cos(r)} \quad (2.40)$$

$$F_z(\omega) = \frac{2n_2(\omega) \cos(i)}{n_1(\omega) \cos(r) + n_2(\omega) \cos(i)} \left(\frac{n_1(\omega)}{n_3(\omega)} \right)^2 \quad (2.41)$$

avec $n_1(\omega) \sin(i) = n_2(\omega) \sin(r)$ (relation de Snell-Descartes), i l'angle incident, r l'angle réfléchi et $\omega = \omega_{SFG}, \omega_{vis}, \omega_{IR}$.

Les facteurs de Fresnel prennent en compte la réflectivité de l'échantillon et les réflexions multiples dans la couche intermédiaire (n_3).

2.3 Mise en œuvre expérimentale de la SFG

2.3.1 Sources visible et infrarouge

Expérimentalement, la première préoccupation concerne les sources visible et infrarouge (accordables dans les deux gammes spectrales). Celles-ci sont produites par des oscillateurs paramétriques optiques (OPO, FIGURE 2.15), eux-mêmes pompés par un laser infrarouge commercial (HighQ Laser).

Les sources visible et infrarouge utilisées pour la SFG sont générées à partir d'un seul et même faisceau laser fourni par un laser picoseconde Vanadate (Nd : YVO₄) à 1,064 μm et envoyé dans des cristaux non linéaires ($\chi_{eff}^{(2)} \neq 0$). En plus d'être non linéaires, certains cristaux sont anisotropes par biréfringence. Ils possèdent deux indices optiques différents appelés ordinaire (n_o) et extraordinaire (n_e). Les ondes lumineuses s'y propageant sont affectées d'un indice optique dépendant de leur direction de propagation ; pour une onde polarisée suivant l'axe ordinaire, l'indice est n_o ; pour une onde polarisée perpendiculairement, l'indice est un mélange de n_o et n_e , fonction de l'angle d'incidence (FIGURE 2.12).

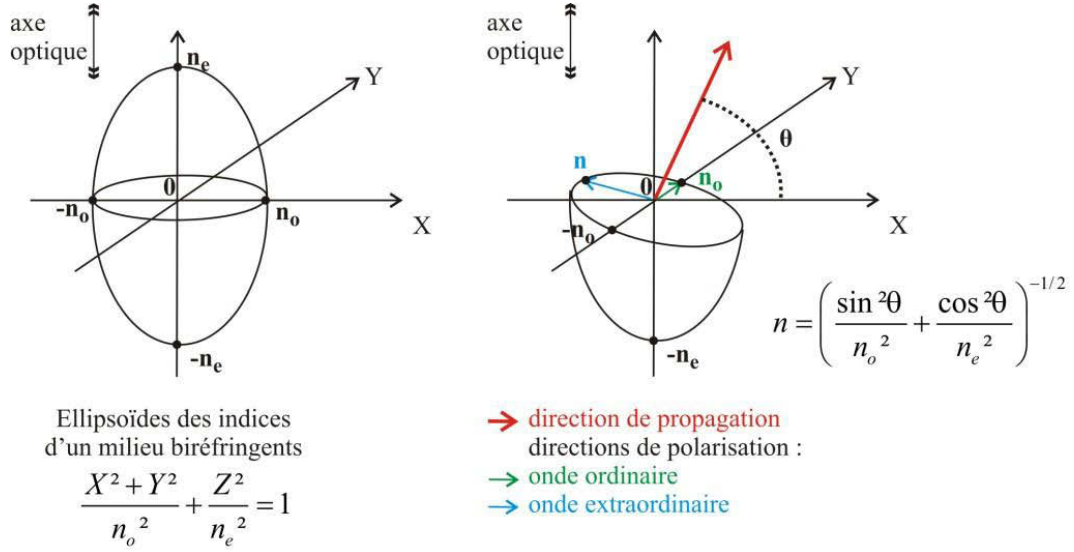


FIGURE 2.12 – Représentation d'un milieu anisotrope uniaxe (gauche), structures des ondes s'y propageant (droite) et indices optiques associés.

Sous l'incidence d'un faisceau laser pompe de pulsation ω_p , ces matériaux génèrent deux autres faisceaux dont la somme des fréquences donne ω_p . Afin d'amplifier l'intensité de ces deux faisceaux, on réalise l'oscillation de l'un d'eux au sein d'une cavité optique semblable à celle d'un laser. Le faisceau oscillant dans la cavité est appelé signal (ω_s); l'autre, le complémentaire (ω_c) avec $\omega_p = \omega_s + \omega_c$. Insistons bien sur le fait que l'amplification induite par l'oscillation du signal tient au processus d'émission stimulée, et que, par suite, l'oscillation amplifie tout aussi bien le complémentaire. Le signal et le complémentaire sont aussi cohérents que la pompe. Les oscillateurs paramétriques optiques (OPO) présentent donc l'intérêt des lasers, en plus d'avoir la particularité essentielle d'être accordables en fréquence. Cette propriété vient de la condition d'accord de phase que doivent vérifier les trois faisceaux :

$$k_p = k_s + k_c \quad (2.42)$$

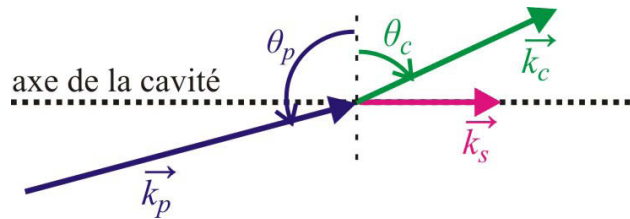


FIGURE 2.13 – Représentation des vecteurs d'onde de la pompe (p), du signal (s) et du complémentaire (c).

Il s'agit là de la conservation de l'impulsion des photons, que l'on peut réécrire à l'aide des indices optiques. En effet, a priori, les polarisations des trois faisceaux ne sont pas les mêmes en raison de la biréfringence et de la dispersion, les indices n_p , n_s et n_c ne sont pas égaux. Considérons par exemple un cristal de $\beta\text{-BaB}_2\text{O}_4$ (BBO). Sous l'incidence d'une pompe polarisée selon l'axe extraordinaire, on peut montrer la relation suivante [77] :

$$n(\omega_p, \theta_p)\omega_p \sin \theta_p = n_o(\omega_s)\omega_s + n_o(\omega_c)\omega_c \sin \theta_c \quad (2.43)$$

On comprend donc que la modification de l'angle de pompe permet de sélectionner des ω_s et ω_c différentes, conditionnées par la condition d'accord de phase (équation 2.43). C'est en cela que les OPO offrent la possibilité de construire des laser accordables en fréquence.

Pour notre source infrarouge, nous utilisons un cristal de niobate de lithium LiNbO_3 . Ce dernier, sous l'incidence de la pompe infrarouge à $1,064 \mu\text{m}$, permet d'accorder la longueur d'onde du complémentaire de $2,5$ à $4,2 \mu\text{m}$, gamme spectrale IR qui nous intéresse (FIGURE 2.14) pour les modes de vibrations d'élongation O-H, N-H et C-H.

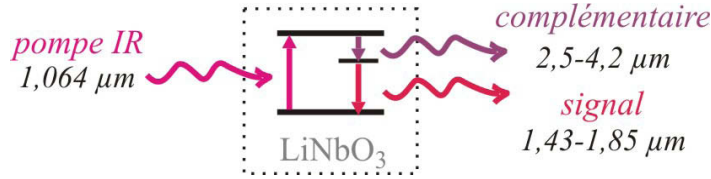


FIGURE 2.14 – Principe de fonctionnement du cristal de niobate de lithium.

C'est donc ici le complémentaire que nous récupérerons comme source infrarouge accordable (FIGURE 2.15).

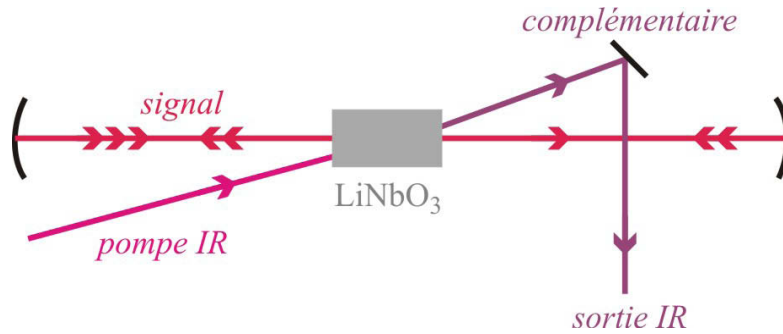


FIGURE 2.15 – Schéma de l'OPO infrarouge.

Pour la source visible, on est contraint d'adapter ce procédé car il est impossible d'obtenir directement la gamme visible à partir de l'infrarouge à $1,064 \mu\text{m}$.² On utilise

2. Comme $\omega_p = \omega_s + \omega_c$, $\omega_s < \omega_p$ et $\omega_c < \omega_p$, soit $\lambda_s > \lambda_p$ et $\lambda_c > \lambda_p$. Et on souhaite obtenir soit le signal, soit le complémentaire avec une longueur d'onde comprise entre 400 et 700 nm. Cette gamme est

alors une combinaison de cristaux non linéaires : le BBO dans une configuration inverse et de dégénérescence ($\omega_s = \omega_c$), un cristal de triborate de lithium LiB_3O_5 (LBO) qui fournit la pompe UV (355 nm) par SFG (à partir de $1,064\mu\text{m}$ et 532 nm), et un second BBO monté en position accordable dans une cavité OPO comme pour le LiNbO_3 (FIGURE 2.16).

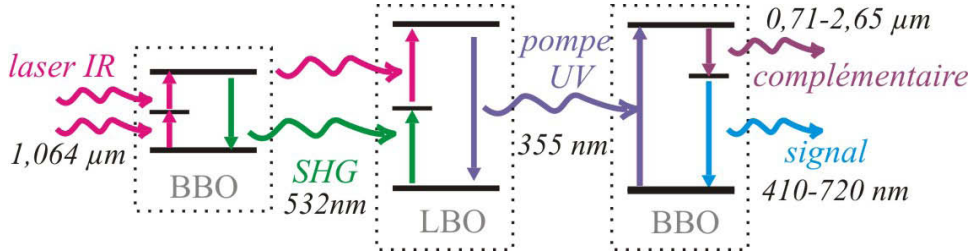


FIGURE 2.16 – Principe de fonctionnement de l'association BBO-LBO-BBO.

On récupère cette fois le signal continûment accordable sur le domaine 410-710 nm, à travers un miroir semi-réfléchissant (FIGURE 2.17).

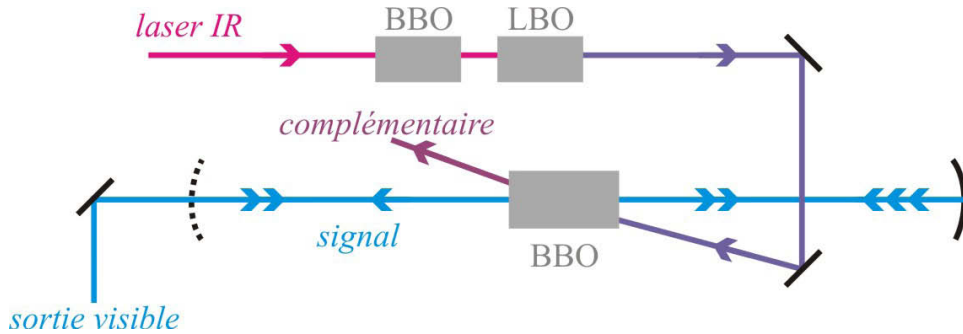


FIGURE 2.17 – Schéma de l'OPO visible.

Une étape préalable de calibration des sources est nécessaire. Il faut faire correspondre une position physique angulaire des cristaux à une longueur d'onde mesurée grâce à un monochromateur. Une erreur systématique de la longueur d'onde peut avoir lieu, différente d'une calibration à une autre. Ce décalage en longueur d'onde sera corrigé lors du traitement des données en comparant avec les modes de vibration étalonnés d'un film de polyéthylène.

Il est important de remarquer qu'il est difficile d'atteindre des puissances utiles proches de l'amplitude du champ coulombien ($5 \cdot 10^{11} \text{ V/m}$) à partir d'une source continue. Il est plus facile d'atteindre ces valeurs de champ électrique en utilisant des sources pulsées, ce qui permet alors d'améliorer la sensibilité de la technique et évite une possible dégradation optique des échantillons. En effet, l'inertie thermique étant très grande devant la

donc non atteignable avec une pompe à 1064 nm car on obtient des longueurs d'onde plus élevées pour le signal et le complémentaire.

durée d'une implusion, il y a très peu d'échauffement thermique. En outre, l'efficacité de conversion typique d'un cristal non linéaire est de 30 à 50 % [77]. Ainsi, on perd déjà plus de 50 % de l'énergie incidente pour obtenir l'OPO IR et près de 95% pour obtenir l'OPO visible. Il faut donc au départ des puissances incidentes très importantes afin que environ 2% de ces dernières représentent un champ qui compense les faibles valeurs de $\chi^{(2)}$ (entre 10^{-13} et 10^{-10} m/V). Il faut aussi que les cristaux eux-mêmes soient suffisamment pompés afin d'atteindre le seuil minimal de génération (qui dépend également de leur $\chi^{(2)}$). Ainsi, pour une valeur de $\chi^{(2)}$ de 10^{-11} m/V, il faut un champ électrique final E^2 de l'ordre de 10^{10} V²/m², ce qui représente une puissance P de $2,7.10^7$ W.

$$P = c\varepsilon_0.E^2 \quad (2.44)$$

$$\text{avec } E^2 = \frac{100}{2}.2.10^8 = 10^{10} \quad (2.45)$$

$$P = \frac{P_{moy}}{N\delta t} \quad (2.46)$$

Cette puissance est atteignable si la durée d'un train d'impulsions δt multipliée par le nombre d'impulsions N , $\delta t N$ vaut environ 4.10^{-8} en supposant une puissance moyenne P_{moy} de l'ordre de 1 W. Cela est alors possible pour des durées δt de l'ordre de la dizaine de picosecondes et environ 3500 impulsions par train. Ce sont les ordres de grandeur utilisés en pratique : la puissance moyenne, au point échantillon, est de 20 mW. La puissance utile pour pomper les OPO est de 1 W en moyenne. Le laser utilisé est composé de trains de $2\mu s$ d'impulsion de 10 ps($=\delta t$) avec un taux de répétition de 62,5 MHz et une fréquence de 25 Hz ($N=25\text{Hz}.62,5\text{MHz}.2\mu s=3125$). Nous avons donc les puissances nécessaires ($P=3,2.10^7$ W) pour générer des signaux non linéaires.

2.3.2 Détection de photons SFG

Une fois les sources cohérentes montées, il reste à faire converger les faisceaux en un même point comme illustré à la FIGURE 2.18 qui représente notre montage expérimental. Il est constitué de deux parties principales :

- la partie "source" qui, à partir d'un laser commercial pulsé (Nd :YVO₄), permet la mise en forme temporelle (modulateur acousto-optique, AOM), l'amplification (amplis 1 et 2) et l'obtention des sources visible et infrarouge accordables (OPO IR et OPO visible)
- la partie "échantillon", qui permet de guider les faisceaux en un point précis (où se place l'échantillon) avec des angles et polarisations données. Comme les signaux SFG et DFG sont créés à partir des faisceaux pulsés, un délai optique est nécessaire pour faire coïncider les temps d'arrivée des faisceaux.

Une partie supplémentaire, non représentée sur le schéma, est utilisée pour réaliser des alignements. Un laser He/Ne, qui ne rentre pas en jeu dans le processus de génération de fréquence somme, permet simplement de visualiser le trajet infrarouge et de régler la normale de l'échantillon pour vérifier l'horizontalité des faisceaux.

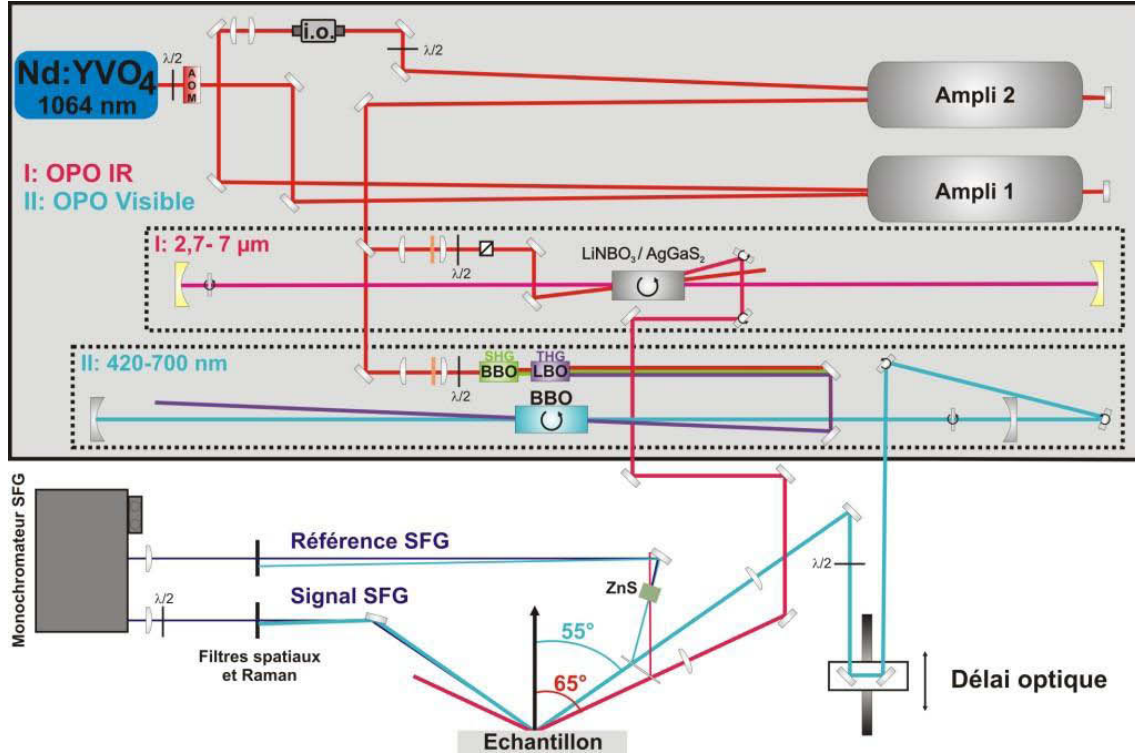


FIGURE 2.18 – Schéma de principe du montage SFG.

La chaîne de détection utilisée pour mesurer l'intensité du signal SFG se compose d'un monochromateur et d'un photomultiplicateur. Le monochromateur consiste en l'association de deux réseaux et permet, après calibration, de sélectionner la longueur d'onde λ_{SFG} à mesurer. Son utilisation est dictée par la nécessité de rejeter la lumière réfléchie et diffusée à la longueur d'onde visible. C'est pourquoi, lors de l'acquisition d'un spectre SFG, qui se fait à ω_{vis} fixée et ω_{IR} variable, le monochromateur doit s'adapter à la mesure. Cette procédure est automatisée à l'aide du logiciel LabView, logiciel qui gère également le contrôle en longueur d'onde des OPO visible et infrarouge. Une fois les bons paramètres initiaux rentrés (λ_{vis} , λ_{IR} et λ_{SFG}), LabView opère ainsi seul l'acquisition. Le photomultiplicateur, quant à lui, convertit l'intensité lumineuse en signal électrique mesuré par un oscilloscope. On notera donc par la suite I_{SFG}^{mes} le signal électrique mesuré en volts, et I_{SFG}^{th} l'intensité du signal dans sa définition théorique (carré du champ électrique, équation (2.22)). Étant donné que nous connaissons l'efficacité K_{res} des réseaux du monochromateur (au nombre de deux) ainsi que celle du photomultiplicateur K_{PM} ,

en fonction de la longueur d'onde SFG, nous sommes en mesure d'écrire :

$$I_{SFG}^{mes} = K(\omega_{SFG}) I_{SFG}^{th} \text{ avec } K \triangleq K_{res}^2 K_{PM} \quad (2.47)$$

On mesure également un signal SFG de référence afin de pouvoir contrôler à chaque acquisition les fluctuations dues aux sources lasers. C'est pourquoi nous utilisons un matériau non centrosymétrique en volume : la blende ZnS (annexe B).

Grâce à la conservation de l'impulsion (équation (2.28)), il est possible de connaître la direction d'émission des photons SFG. Il faut donc, dès que ω_{vis} change, modifier l'inclinaison latérale du miroir placé sur la ligne de détection du signal SFG pour compenser la modification de direction et arriver sur le détecteur. En toute rigueur, il faudrait également le faire pour une variation de ω_{IR} . Néanmoins, le terme en ω_{vis} est dominant. Les effets de la variation de fréquence infrarouge sont donc négligeables (moins d'un degré sur θ_{SFG}). C'est notamment pour cette raison que les acquisitions de spectres SFG se font à ω_{vis} fixe et à ω_{IR} variable.

Les polariseurs et lames demi-onde placés le long des trajets visible et SFG permettent de sélectionner la polarisation des différents faisceaux. La polarisation infrarouge est quant à elle fixée par la source, réglée de manière à ce que le faisceau soit polarisé p . Pour les acquisitions effectuées lors de ces travaux de thèse, j'ai toujours conservé la configuration (ppp), *i.e.* avec les faisceaux lasers visible et infrarouge incidents polarisés p , et le signal SFG détecté en polarisation p .

Enfin, il reste à s'assurer de la nature SFG des photons détectés. D'une part, seules les réflexions du visible et de l'infrarouge sont suffisamment intenses pour parasiter le signal SFG. D'autre part, le détecteur n'étant pas sensible à l'infrarouge, seul le faisceau visible réfléchi et diffusé est à filtrer. Pour cela, nous utilisons des filtres passe-haut (en termes de pulsation) ou coupe-bande, en plus du monochromateur.

2.3.3 Modélisation d'un spectre

Nous avons relié la susceptibilité effective, en configuration de polarisation ppp , à l'intensité SFG mesurée, il nous faut désormais trouver une modélisation pertinente afin d'ajuster *physiquement* les spectres obtenus par des courbes théoriques.

Commençons par rappeler qu'un spectre SFG se fait à fréquence visible fixe et à fréquence infrarouge variable. On s'attend donc à ce que les AuNPs n'y présentent aucune résonance, à l'inverse des molécules organiques. En effet, les spectres et la modélisation présentés dans le chapitre 1 ont révélé la SPR des AuNPs au voisinage de 520 nm, en dehors du domaine infrarouge ici sondé. En revanche, les groupements organiques présentent des modes propres de vibration dans le domaine des fréquences infrarouges. On s'attend donc à une résonance de leur part. C'est ainsi que l'on peut séparer dans l'expression de $\chi_{eff}^{(2)}$ la contribution $\chi_S^{(2)}$ non résonante du substrat, de manière générale, et la contribution $\chi_{org}^{(2)}$

résonante des molécules organiques :

$$\chi_{eff}^{(2)}(\omega_{vis}, \omega_{IR}) = \chi_S^{(2)}(\omega_{vis}) + \chi_{org}^{(2)}(\omega_{vis}, \omega_{IR}) \quad (2.48)$$

Le substrat sera par la suite, un métal (l'or ou le platine), ou des nanoparticules d'or déposées sur du silicium. Ainsi, χ_S rend compte de la composition non organique de l'échantillon et présente une valeur constante pour une longueur d'onde visible donnée.

Étant donné que les susceptibilités sont fonction des pulsations visible ou infrarouge, on fait le choix, par commodité, de passer en écriture complexe. Pour le substrat, l'absence supposée de résonance infrarouge sera modélisée par :

$$\chi_S^{(2)} = Ae^{i\varphi} \text{ avec } A = A(\omega_{vis}), \varphi = \varphi(\omega_{vis}) \quad R^+ \quad (2.49)$$

Pour les molécules organiques, on note ω_j les modes propres de vibration des différents groupements dans l'infrarouge. Ces résonances sont alors modélisées par des lorentziennes :

$$\chi_{org}^{(2)}(\omega_{vis}, \omega_{IR}) = \sum_j \frac{B_j e^{i\phi_j}}{\omega_{IR} - \omega_j + i\Gamma_j} \text{ avec } B_j = B_j(\omega_{vis}), \phi_j = \phi_j(\omega_{vis}), \omega_j, \Gamma_j \quad R^+ \quad (2.50)$$

L'intensité SFG est liée au module de la susceptibilité effective au carré (ÉQUATION 2.34). On observe alors des interférences entre le terme résonnant (χ_{org}) et le terme non résonnant (χ_S) dans l'infrarouge. Cette dénomination usuelle (résonant/non résonant) est liée au comportement dans l'infrarouge. Selon la valeur (intensité et phase) de l'un par rapport à l'autre, on obtient des pics, des creux ou des figures intermédiaires, dites Fano ou dérivées pour la réponse moléculaire [78, 79].

2.4 Récapitulatif

Au regard du schéma récapitulatif (FIGURE 2.19) des techniques de spectroscopies vibrationnelles mentionnées, il peut être logique de comparer l'intérêt particulier de chaque technique.

Les spectroscopies Raman et IR sont complémentaires : des modes peuvent n'être actifs que pour une seule technique car elles sont basées sur des phénomènes physiques différents. L'intensité des signaux obtenus est proportionnelle au nombre de molécules mais aussi au nombre de vibrations d'un mode donné. Ces deux techniques ne distinguent pas intrinsèquement surface et volume.

La spectroscopie SFG, sensible surfaciquement de manière intrinsèque, combine ces deux techniques et donne des informations d'un point de vue géométrique (tenseur) : l'allure d'un spectre dépend de la géométrie des molécules étudiées. Il est possible d'obtenir ce type d'information en spectroscopie IR, à condition de combiner plusieurs types de mesure

(pour des angles d'incidence et des polarisations différentes et de réaliser une étude théorique supplémentaire [80, 81, 82]). Une technique de spectroscopie infrarouge basée sur la modification de polarisation, le PM-IRRAS (Phase modulated- Infrared Reflexion Absorption Spectroscopy), permet d'augmenter la sensibilité de la spectroscopie infrarouge. Si l'on souhaite obtenir des informations sur l'orientation des molécules avec cette technique, il faut réaliser des études comparatives soit en modifiant la structure moléculaire et en observant l'évolution dans les spectres obtenus, soit en comparant avec les spectres obtenus en IRRAS [65]. Pour la spectroscopie Raman, l'étude en angle, polarisation et les calculs théoriques restent utiles.

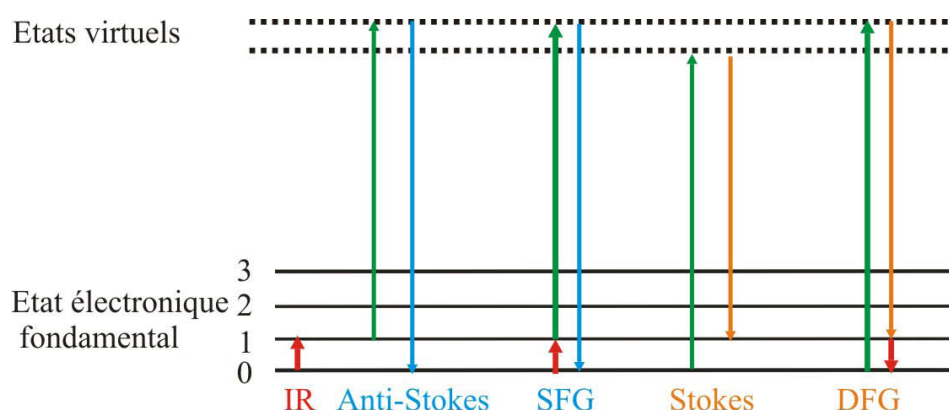


FIGURE 2.19 – Illustrations des processus de spectroscopies vibrationnelles.

Si l'on souhaite conserver la spécificité d'une étude surfacique, ce qui est notre cas, seule la spectroscopie non linéaire SFG peut être utilisée, une comparaison détaillée des trois techniques pour une étude surfacique est réalisée dans l'article très récent (2015) de Hung et al. [68]. Les techniques de spectroscopies vibrationnelles ont une utilité certaine pour la compréhension de phénomènes chimiques, chacune avec ses spécificités, ce qui les rend complémentaires.

Deuxième partie

Le corps des nanoparticules - Moyens
de réalisation des échantillons et de
caractérisation : mise en œuvre
pratique

Chapitre 3

Spectroscopie plasmonique pour la caractérisation structurale

L'idée principale de ce travail est de coupler la réponse plasmonique de nanoparticules fonctionnalisées chimiquement, située dans la gamme visible, à leur réponse optique non linéaire. Il faut dans un premier temps caractériser proprement les échantillons que l'on souhaite étudier. Cette étude est primordiale afin de pouvoir comprendre l'effet de la résonance plasmon de surface des nanoparticules (optique linéaire) sur la réponse de génération de fréquence somme des molécules greffées à leur surface (optique non linéaire). Il serait impossible d'appréhender les comportements physiques complexes (non linéaires) alors que les comportements plus simples (linéaires) ne sont pas compris. Il est donc important de développer des méthodes de caractérisation simples et rapides et de pouvoir interpréter correctement les résultats obtenus. Les mesures optiques ou de microscopies seules ne permettent pas de prime abord de comprendre la physique du problème posé et de quantifier les phénomènes observés.

Dans ce chapitre, je vais présenter les techniques optiques utilisées pour caractériser le dépôt de nanoparticules d'or sur du verre ou du silicium, à savoir la spectroscopie UV-visible en transmission et/ou en réflexion pour une polarisation et un angle d'incidence donnés. Dans un premier temps, la méthodologie de caractérisation optique développée pour les échantillons réalisés spécifique à mon travail est expliquée. Dans un second temps, une méthode de modélisation des spectres obtenus est explicitée et l'influence des différents paramètres étudiée.

3.1 Spectroscopie UV-visible de nanoparticules d'or déposées

Toutes les mesures ont été effectuées avec un spectrophotomètre Cary 5000 (Agilent). Dans le cas d'une solution transparente, on mesure l'intensité transmise I en fonction

de la longueur d'onde (dans la gamme visible de 350 nm à 800 nm) comparativement à l'intensité transmise sans le soluté (I_0). Dans ce cas, les objets que l'on étudie sont répartis et orientés de manière aléatoire dans l'espace : tous les angles d'incidences sont alors équivalents et la polarisation de la lumière n'a pas d'influence. Dans le cadre de ces travaux de thèse, nous souhaitons caractériser le dépôt de nanoparticules sur un substrat de verre et de silicium. Dans ces conditions, les notions de polarisation et de direction de propagation deviennent importantes (s : transverse électrique (TE) ou p : transverse magnétique (TM), FIGURE 3.1). Le silicium, semi-conducteur de couleur grise foncée, n'est pas transparent dans la gamme de longueurs d'onde visibles auxquelles répondent les nanoparticules d'or, comme nous l'avons vu dans le chapitre 1. Les caractérisations optiques devront donc être effectuées en mesurant la réflectivité de l'échantillon. Enfin, toutes les mesures seront réalisées de manière différentielle afin de caractériser uniquement le dépôt de nanoparticules et de s'affranchir de la réponse optique du substrat.

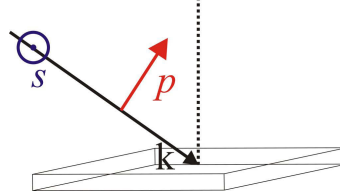


FIGURE 3.1 – Définitions des polarisations s et p .

En incidence normale ($\theta=0$), pour les deux polarisations (s et p), la direction du champ électrique est dans le plan de l'échantillon. On peut alors déterminer son homogénéité : si les deux polarisations donnent le même spectre d'absorbance pour une orientation donnée, le dépôt est isotrope. Cela signifie que la répartition des nanoparticules sur le substrat est isotrope.

Comme la direction du champ électrique est parallèle au substrat, on mesure les possibles couplages entre nanoparticules. On est dans le cas d'une excitation d'un mode longitudinal d'un dimère ou d'une chaîne de nanoparticules étudié dans la partie 1.4.4. On obtient alors une résonance plasmon de surface décalée vers le rouge. Si des interactions entre nanoparticules voisines ont lieu, une réponse plasmonique supplémentaire plus haute en longueur d'onde sera mesurée, sa position dépend de la distance entre nanoparticules et du nombre de nanoparticules impliquées [55, 56, 57, 54, 83].

Lorsque l'angle d'incidence θ est différent de zéro, pour une polarisation s , la direction du champ électrique reste dans le plan de l'échantillon et on obtient des résultats similaires à l'incidence normale. Pour une polarisation p , le champ électrique a une composante dans le plan de l'échantillon proportionnelle à $\cos\theta$ mais également une composante perpendiculairement à l'échantillon avec une contribution proportionnelle à $\sin\theta$: plus l'angle d'incidence augmente et plus cette contribution sera prédominante. Les FIGURES 3.2, 3.3

illustrent ces considérations.

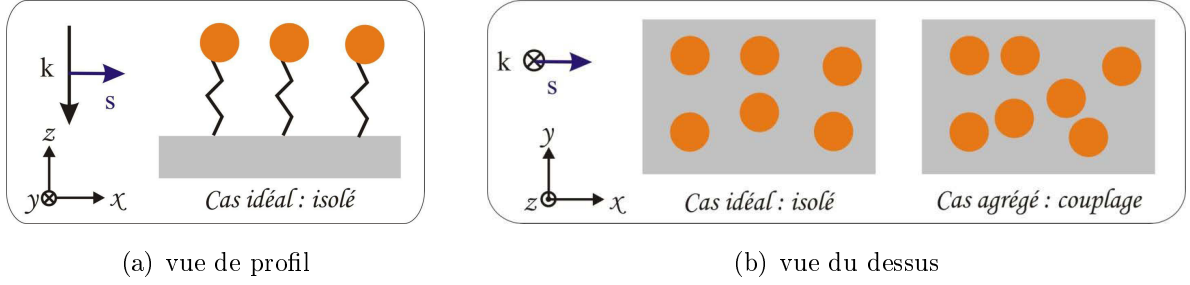


FIGURE 3.2 – Structure schématique des échantillons excités en polarisation s dans les cas isolés et en interaction en incidence normale.

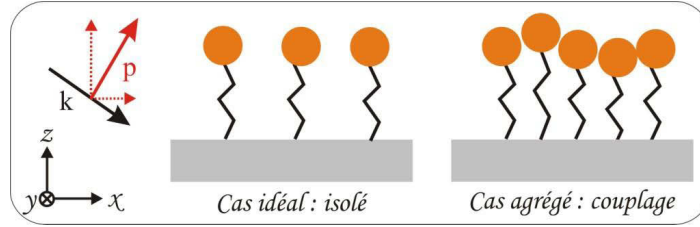


FIGURE 3.3 – Structure schématique des échantillons excités en polarisation p dans les cas isolés et en interaction pour un angle θ (vue de profil).

3.1.1 Cas du verre

Les mesures, méthodologies et interprétations seront réalisées sur un échantillon dit standard (voir section 4.4 pour les conditions expérimentales et TABLE 4.2). Afin d'avoir un aperçu des caractéristiques de cet échantillon, une photographie (FIGURE 3.4) et une image de microscopie électronique (FIGURE 3.5) ont été réalisées. Les informations structurales qu'apporte la microscopie électronique à balayage (MEB) sur les échantillons sont détaillées en annexe D.



FIGURE 3.4 – Photographie de l'échantillon standard.

Cet échantillon a été réalisé en décembre 2014. Une première caractérisation optique a été réalisée le jour de sa fabrication : des mesures en transmission à 0 et 55° en polarisation

s et p et une mesure en réflexion en incidence normale. Ces premières mesures permettent de définir les grandeurs utiles. L'image de microscopie électronique (FIGURE 3.5) a été réalisée en avril 2015 et la caractérisation optique en fonction des angles d'incidence en juin 2015. La microscopie électronique permet d'obtenir une estimation de l'ordre de grandeur de la densité. On obtient ici environ $1,6 \cdot 10^{11}$ AuNPs.cm⁻². Les mesures optiques en fonction de l'angle d'incidence permettent de comprendre le comportement optique des échantillons et de comparer les évolutions avec les résultats du modèle analytique.

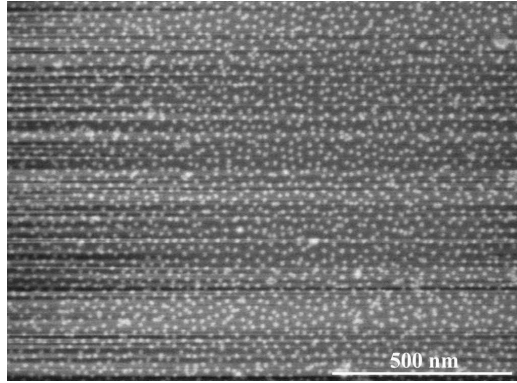


FIGURE 3.5 – Image de microscopie électronique à balayage de l'échantillon étudié.

3.1.1.1 Accessoire utilisé

Nous souhaitons choisir la polarisation, l'angle d'incidence et travailler en transmission, nous avons donc utilisé un accessoire : le VATA (pour Variable Angle Transmission Accessory, FIGURE 3.6) qui est spécifique à ce type de caractérisation.



FIGURE 3.6 – Photographie de l'accessoire VATA.

Étant donné que l'on peut caractériser les échantillons en transmission, on étudie l'influence de la polarisation incidente (s ou p , FIGURE 3.1) en plaçant un polariseur avant l'échantillon, et l'influence de l'angle d'incidence.

3.1.1.2 Mesures expérimentales

Sur la FIGURE 3.7 sont représentées deux courbes UV-visible obtenues pour cet échantillon standard dans les deux polarisations s et p en incidence normale. On observe un décalage de la ligne de base entre ces deux polarisations qui révèle un problème de reproductibilité de la mesure (liée au positionnement de l'échantillon, à l'épaisseur du verre) que l'on retrouvera tout au long de ce travail. Cependant, les deux courbes ont une allure identique, la répartition en nanoparticules sur le substrat est donc isotrope.

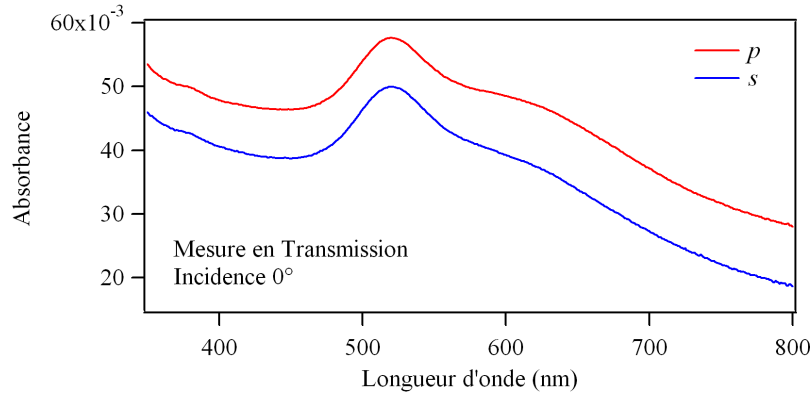


FIGURE 3.7 – Spectres UV-visible en transmission obtenus pour un échantillon standard (TABLE 4.2) sur un substrat en verre en incidence normale pour les deux polarisations s (bleu) et p (rouge).

Plus précisément, on observe une absorbance maximale à 519 nm, qui est la réponse plasmonique des nanoparticules d'or isolées (comme explicité dans le chapitre 1) et un second maximum plus faible vers 625 nm. Cette seconde contribution provient du couplage entre nanoparticules proches (chapitre 1 section 1.4.4). Lorsque l'on effectue la mesure en polarisation p à un angle d'incidence de 55° , comme illustré à la FIGURE 3.8, cette contribution diminue fortement. Plus l'angle d'incidence augmente (FIGURE 3.9), plus on privilégie la contribution perpendiculaire à l'échantillon et plus la contribution vers 620 nm diminue. Ces mesures prouvent expérimentalement que : 1) on obtient une monocouche de nanoparticules d'or et 2) on observe un couplage entre nanoparticules dans le plan de l'échantillon. Lorsque l'on sonde préférentiellement la réponse plasmonique perpendiculaire au plan de l'échantillon (p , 75°), on observe uniquement la réponse des nanoparticules isolées, on a donc une monocouche. En polarisation s , l'allure des spectres UV-visible obtenus se rapproche de celle en incidence normale. Les oscillations observées de part et d'autre de 600 nm peuvent provenir de l'effet de la lame et de sa mauvaise compensation (FIGURE 3.10, les oscillations sont présentes sur la ligne de base au même endroit et avec la même forme) due à la présence des nanoparticules (variation locale de l'indice et des facteurs de transmission et réflexion). En raison de ces oscillations, je

n'utiliserai plus cette polarisation (s) par la suite.

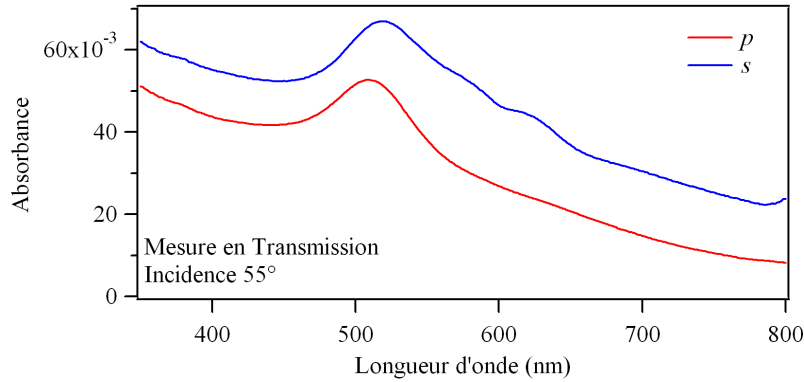


FIGURE 3.8 – Spectres UV-visible en transmission obtenus pour un échantillon standard (TABLE 4.2) sur un substrat en verre en incidence de 55° pour les deux polarisations s (bleu) et p (rouge).

Il est à noter que, lorsque l'angle d'incidence varie (FIGURE 3.9), la contribution à 625 nm est plus ou moins présente et s'ajoute à une contribution, également dépendante de l'angle, vers 520 nm. Ainsi, plus l'angle diminue, plus la position de la résonance plasmon vers 520 nm est décalée vers le rouge (540 nm à 0°).

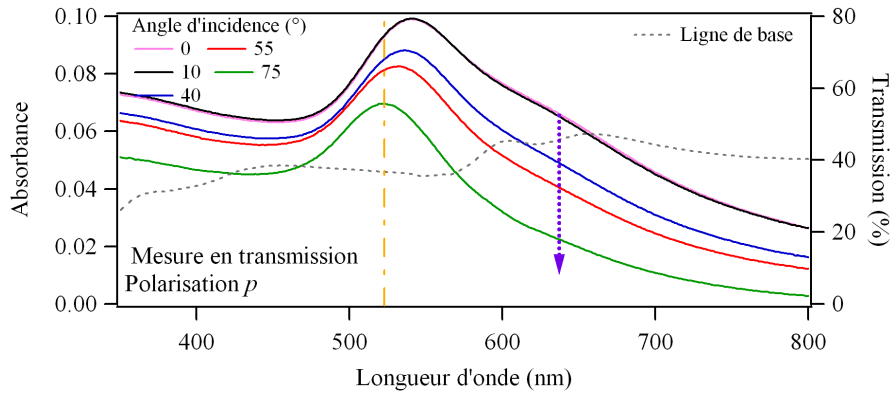


FIGURE 3.9 – Spectres UV-visible en transmission obtenus pour un échantillon standard (TABLE 4.2) sur un substrat en verre en polarisation p pour différents angles d'incidence. La ligne jaune illustre le décalage apparent du plasmon en raison de la présence du pic à 625 nm (flèche bleue). La ligne de base (en % de transmission) est indiquée en pointillés.

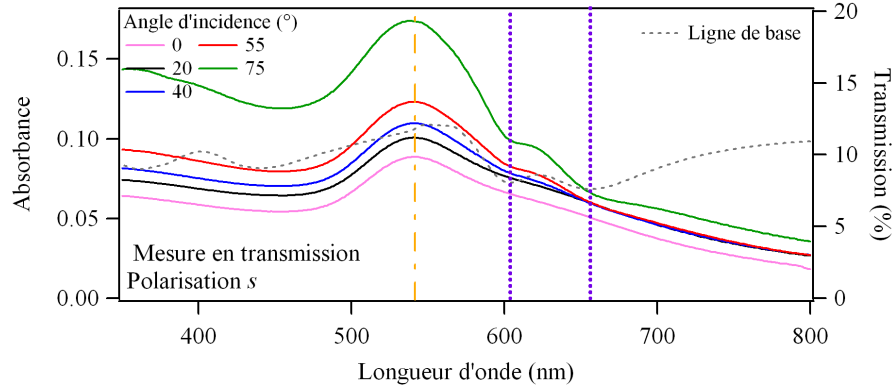


FIGURE 3.10 – Spectres UV-visible en transmission obtenus pour un échantillon standard (TABLE 4.2) sur un substrat en verre en polarisation s pour différents angles d'incidence. La ligne de base (en % de transmission) est indiquée en pointillés.

Lorsque l'on enregistre un spectre en polarisation p avec un angle de 55° , le maximum est obtenu à 510 nm et non plus à 525 nm comme en incidence normale ou pour la solution colloïdale (FIGURE 3.11). Ce résultat met en évidence un décalage vers le bleu dû à la mesure elle-même qui s'ajoute aux décalages en fonction de la permittivité du milieu ϵ_m . De plus, ce décalage ne provient pas uniquement de l'angle de la mesure mais aussi de la polarisation. Sur la FIGURE 3.8, on observe un décalage de 10 nm environ entre les deux polarisations pour la position de résonance plasmon. Ces décalages proviennent des excitations préférentiellement longitudinales ou transverses des résonances plasmon de surface dues au substrat (partie 1.4.2) et à l'interaction entre nanoparticules (partie 1.4.4). Pour pouvoir quantifier ce décalage, il faudrait modéliser les spectres obtenus en prenant en compte la polarisation et l'angle d'incidence. Cependant, ces mesures en transmission ne sont que la première étape dans la compréhension et la caractérisation optique des échantillons et du dépôt des nanoparticules sur du silicium.

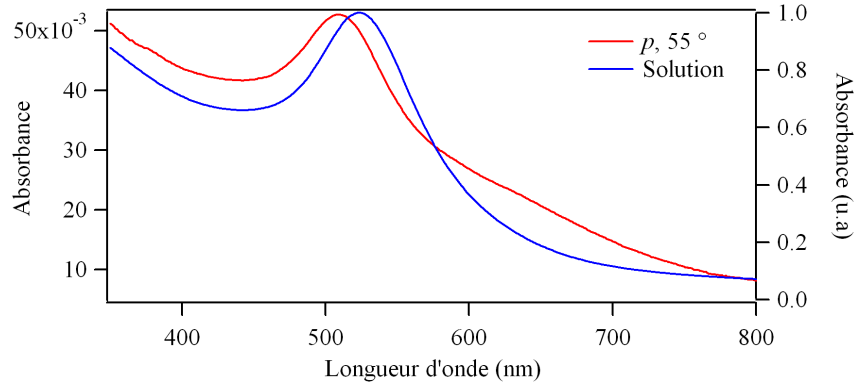


FIGURE 3.11 – Spectre en transmission UV-visible obtenu sur un substrat en verre en incidence de 55° pour la polarisation p comparée au spectre UV-visible de la solution colloïdale.

Pour l'échantillon présenté, la contribution du couplage reste acceptable : il s'agit de la limite haute, critère que j'explique à la FIGURE 3.12. J'ai donc souhaité caractériser quantitativement les réponses optiques des échantillons avec les grandeurs définies ci-après.

3.1.1.3 Caractérisation quantitative

La première grandeur importante à déterminer est le taux d'agrégats \mathfrak{T}_a défini comme la différence entre la réponse plasmonique de l'échantillon et celle qu'il devrait avoir s'il n'y avait pas de couplage à 625 nm. Plus \mathfrak{T}_a sera élevé, plus l'échantillon comportera des agrégats.

En pratique, je superpose sur le même graphique la courbe UV-Visible de l'échantillon et la courbe UV-visible de la solution colloïdale pour déterminer la différence entre ces deux courbes à 625 nm comme montré à la FIGURE 3.12. La valeur obtenue en unité d'absorbance est alors multipliée par 1000. Ainsi, pour l'exemple présenté, j'obtiens un taux d'agrégats de 14,1 à 5% près (10^3 unité d'absorbance). Les incertitudes proviennent de l'ajustement subjectif concernant la superposition de deux courbes et de la mesure qui en découle. Cette grandeur est à comparer au nombre de nanoparticules.

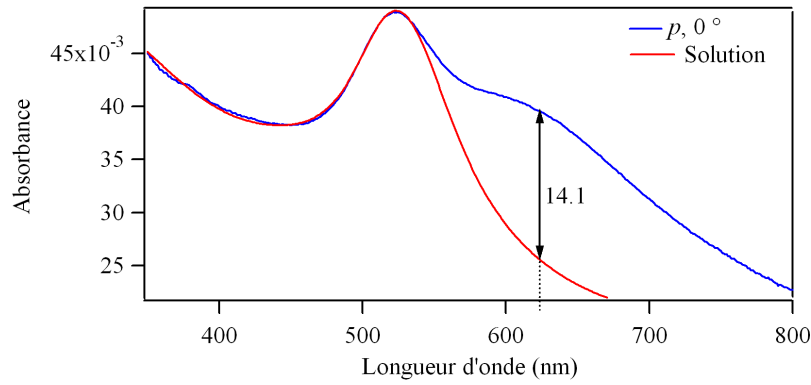


FIGURE 3.12 – Méthode d'évaluation du taux d'agrégats.

La seconde grandeur importante est l'évaluation du nombre de nanoparticules \mathcal{I}_p vers 520 nm, proportionnel à la réponse plasmonique. Comme nous avons des décalages de ligne de base entre les différentes mesures de la FIGURE 3.7, il faut effectuer une mesure relative. Nous avons choisi de déterminer cette grandeur à l'angle utilisé pour la mesure en optique non linéaire pour le faisceau visible incident sur l'échantillon dans le processus SFG illustré à la FIGURE 2.10, soit 55° (polarisation p). Le résultat est illustré sur la FIGURE 3.13. On mesure la différence entre la tangente horizontale vers 435-440 nm et la tangente au maximum vers 510 nm, on obtient une grandeur en unité d'absorbance que l'on multiplie par 1000. Ici, on obtient, par exemple, 11,1 à 5% près (10^3 unité d'absorbance). Plus \mathcal{I}_p sera élevée, plus le nombre de nanoparticules isolées sera grand.

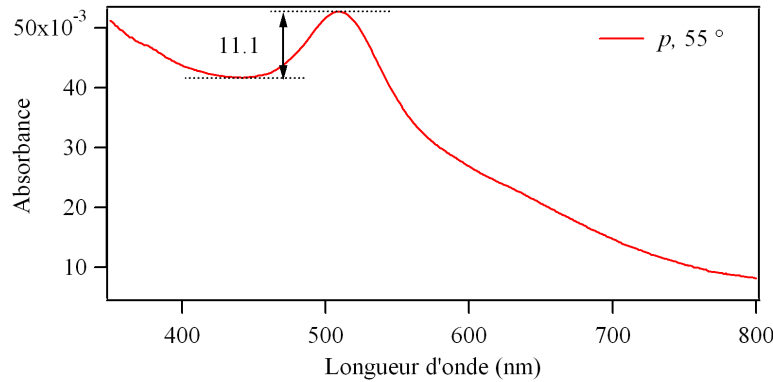


FIGURE 3.13 – Méthode d'évaluation de l'intensité plasmonique.

Ainsi, ces deux grandeurs, \mathcal{I}_p et \mathcal{I}_a sont du même ordre de grandeur et restent de l'ordre de grandeur de la dizaine d'unité d'absorbance multipliée par 1000 pour les échantillons réalisés. Plus \mathcal{I}_p est grand, plus il y a de nanoparticules ; plus \mathcal{I}_a est grand, plus elles sont agrégées.

3.1.1.4 Mesure en réflexion sur le verre

Ayant choisi la méthode de caractérisation du dépôt de nanoparticules sur du verre en transmission, je peux préparer les caractérisations optiques pour le silicium par des mesures en réflexion à angle variable et à polarisation donnée. Dans cette configuration, je choisis d'utiliser deux accessoires différents : le VeeMax (Pike Technologies) ou la sphère d'intégration (Agilent).

Le VeeMax permet de faire des mesures pour des angles d'incidence et de détection identiques compris entre 35° et 75° (réflexion spéculaire), et de choisir la polarisation (s , p ou non polarisée). La sphère d'intégration collecte la lumière diffusée dans toutes les directions, je l'utilise avec un angle d'incidence de 4° , ce qui permet, en plus, d'avoir une mesure de la lumière réfléchie pour cet angle. Pour cette condition d'illumination proche de l'incidence normale, la polarisation n'a pas d'effet comme nous l'avons vu précédemment dans la section 3.1.1.2. J'ai vérifié expérimentalement que la lumière diffusée est négligeable devant la réflexion spéculaire pour les nanoparticules isolées, ce qui est cohérent pour des particules de petite taille.

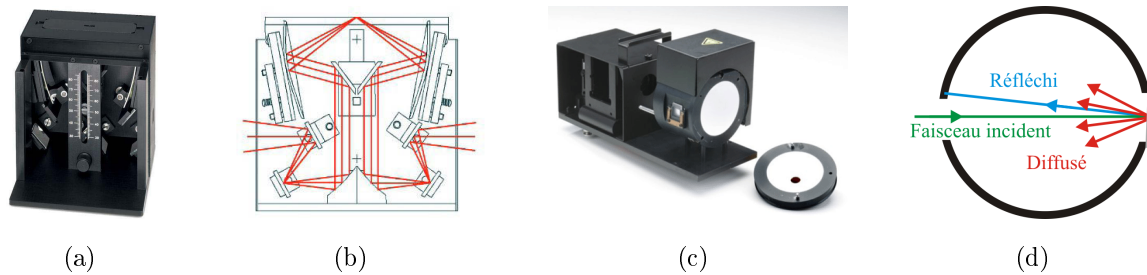


FIGURE 3.14 – Photographies (a) de l'accessoire VeeMax ©Piketech et (c) de la sphère d'intégration ; (b) et (d) : principes de fonctionnement respectifs.

Pour une comparaison pertinente entre les mesures d'absorption et de réflexion, il faut regarder les spectres obtenus dans des conditions expérimentales similaires : lumière non polarisée et en incidence normale par exemple. Il est difficile de comparer directement les spectres obtenus en réflexion et en absorption car, dans un cas, on a des pics (absorption, FIGURE 3.7) et dans l'autre des creux (réflexion, FIGURE 3.15). J'ai choisi de procéder de la manière suivante pour inverser les spectres en réflexion : je cherche le maximum d'absorbance pour la mesure en réflexion (A_{max}) et je fais la différence avec l'absorbance ($A_{max} - A(\lambda)$).

En incidence normale, on observe un creux intense vers 520 nm et un creux plus faible vers 625 nm. Si les nanoparticules absorbent plus, elles réfléchissent moins et les pics en transmission deviennent des creux en réflexion. Expérimentalement, le spectre d'absorption UV-visible présenté à la FIGURE 3.15 met bien en évidence des creux. Cependant, la contribution vers 625 nm semble visuellement légèrement plus prononcée que

celle en transmission (FIGURE 3.16) puisqu'ici on mesure en plus la lumière diffusée par les nanoparticules. Cette diffusion devenant non négligeable pour les nanoparticules en interaction, on observe de manière plus significative les agrégats de nanoparticules. En effet, en transformant le spectre d'absorbance UV-visible en réflexion afin d'obtenir une figure similaire à celle obtenue en transmission, on observe (FIGURE 3.16) que l'on mesure des absorbances équivalentes (échelles identiques) et que les structures ressortent mieux en réflexion. La mesure est plus bruitée parce que la réflectivité du verre est moins bonne que sa transmission et qu'on réalise une mesure différentielle par la division d'une ligne de base moins intense.

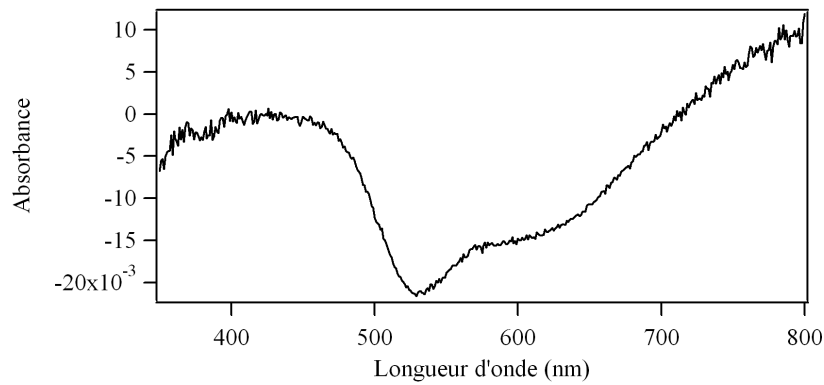


FIGURE 3.15 – Spectre UV-visible en réflexion obtenu sur un substrat en verre en incidence de 4° , mesuré avec la sphère d'intégration.

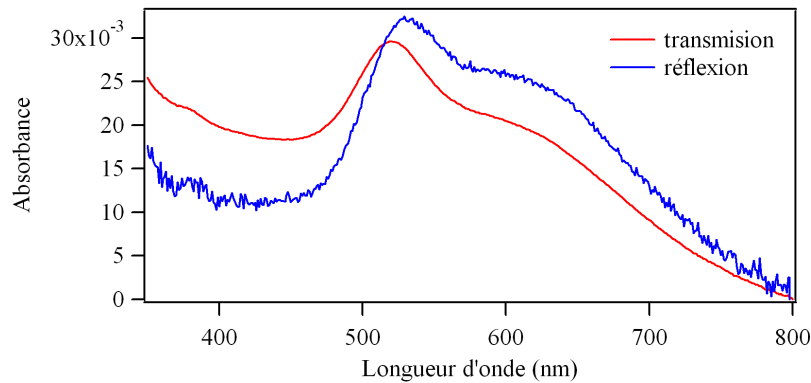


FIGURE 3.16 – Comparaison des spectres UV-visible en réflexion inversé (voir texte et FIGURE 3.15) et transmission obtenus sur un substrat en verre (incidence normale pour la transmission et de 4° pour la réflexion).

Pour un angle d'incidence θ , en polarisation s , le champ électrique est dans le plan de l'échantillon tandis que pour la polarisation p le champ électrique contribue à la fois dans le plan de l'échantillon (avec un facteur $\cos\theta$) et dans la direction perpendiculaire

à l'échantillon (avec un facteur $\sin \theta$). Ainsi, plus l'angle d'incidence augmente et plus la contribution perpendiculaire au plan de l'échantillon mesurée sera importante. Ce raisonnement simple a cependant ses limites : les contributions parallèle et perpendiculaire au plan de l'échantillon dépendent également de l'angle d'incidence comme détaillé dans la partie 3.2.

On observe sur la FIGURE 3.17 que, lorsque l'angle d'incidence diminue, la valeur absolue de l'absorbance diminue également.

Il est à noter que la mesure à 0° est réalisée avec la sphère d'intégration en lumière non polarisée. De plus, pour une meilleure lisibilité, j'ai décalé les lignes de bases afin d'avoir une absorbance nulle à 800 nm.

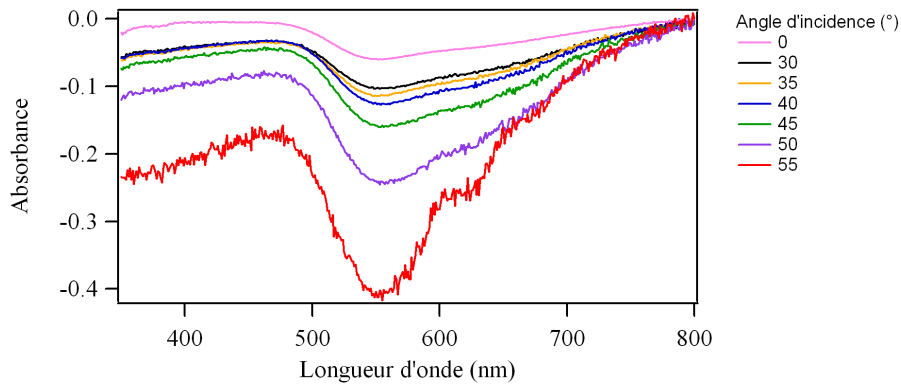


FIGURE 3.17 – Spectres UV-visible en réflexion obtenus sur un échantillon en verre en polarisation p pour des angles d'incidence plus faibles que l'angle de Brewster.

Pour le verre, un cas particulier peut avoir lieu. En polarisation p , pour un angle appelé angle de Brewster θ_B tel que $\theta_B = \arctan(\frac{n_2}{n_1})$ (pour une interface d'indices n_1 et n_2), la lumière n'est plus réfléchi. Dans le cas de l'interface air/verre, θ_B vaut approximativement 56° . Pour un angle inférieur à θ_B , on observe des creux tandis que pour un angle supérieur à θ_B , on observe des pics.

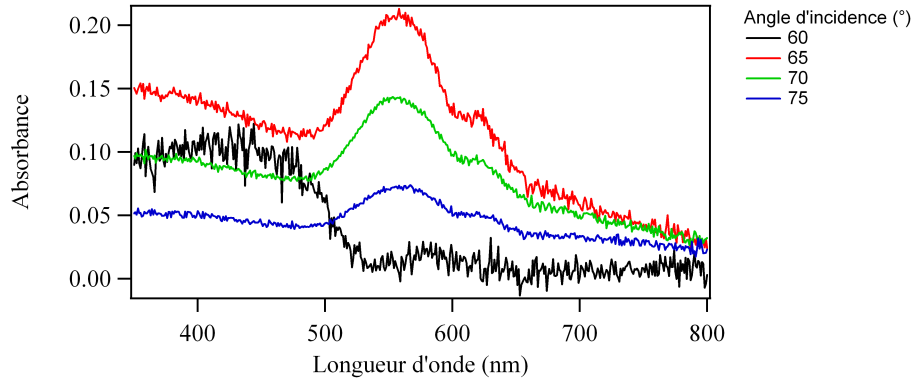


FIGURE 3.18 – Spectres UV-visible en réflexion obtenus sur un échantillon en verre en polarisation p pour des angles d'incidence plus grands que l'angle de Brewster.

En polarisation s , on observe (FIGURE 3.19) une diminution globale de l'intensité plasmonique avec l'augmentation de l'angle, soit un comportement inversé par rapport à la polarisation p .

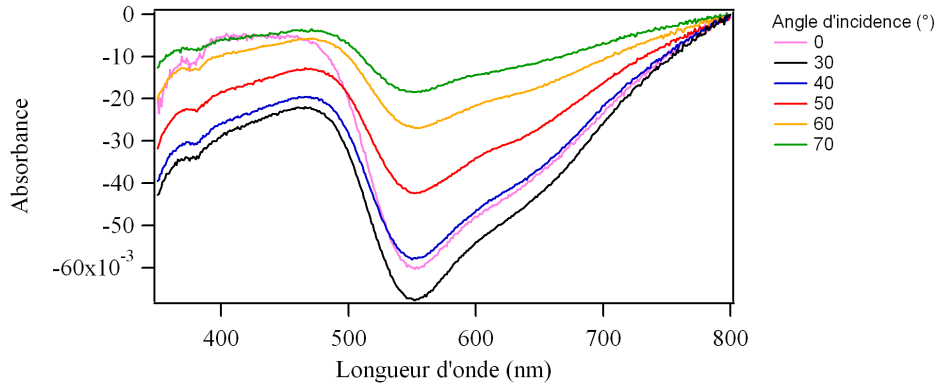


FIGURE 3.19 – Spectres UV-visible en réflexion obtenus sur un échantillon en verre en polarisation s pour différents angles d'incidence.

Finalement, je peux définir deux nouveaux critères de qualité des échantillons via deux mesures de réflectivité : en incidence normale, je peux quantifier le taux d'agrégation ; en polarisation p et incidence 55° , j'obtiens une bonne estimation de l'intensité plasmonique et donc de la densité de surface d'AuNPs.

3.1.2 Cas du silicium

Nous avons, grâce à l'étude sur le verre, fixé les conditions expérimentales indispensables à la caractérisation du dépôt de nanoparticules en réflexion : incidences normale et 55° , en polarisation p . Nous allons donc pouvoir nous concentrer sur ces mesures pour caractériser le dépôt des nanoparticules sur le silicium.

3.1.2.1 Mesures expérimentales

Plusieurs échantillons ont été préparés et caractérisés afin de les différencier par leurs propriétés optiques. Je représente ici deux échantillons ayant des comportements différents, classifiés en deux familles distinctes : isolés ou agrégés. L'analyse des courbes UV-visibles obtenues par la suite justifie cette classification.

En incidence normale avec la sphère d'intégration, nous obtenons les spectres de la FIGURE 3.20. On observe la réponse plasmonique des nanoparticules isolées vers 510 nm (comme pour le substrat en verre), seule dans le cas isolé et en mélange avec une contribution vers 600 nm dans le cas agrégé. Dans ce second cas, les signaux sont plus intenses, c'est cette différence d'intensité de la contribution des agrégats qui a permis de classer les échantillons.

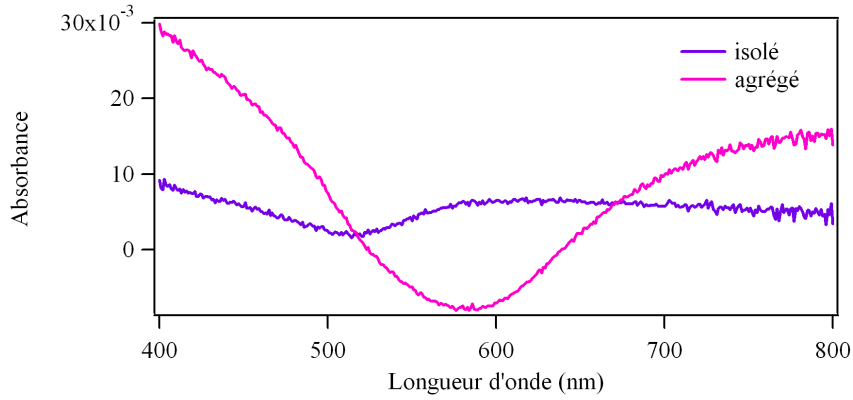


FIGURE 3.20 – Spectres UV-visible obtenus sur deux substrats en silicium en incidence normale (sphère d'intégration).

L'indice du substrat en silicium est plus grand ($n_{Si} \approx 4,4$) que l'indice du verre ($n_{verre} \approx 1,48$) dans la gamme de longueurs d'onde visibles. Cette différence d'indice du substrat influence peu la réponse plasmonique des nanoparticules, comme nous l'avons vu dans la section 1.4.2. Cependant, en réalisant des mesures différentielles en incidence oblique (55°), la réflectivité du silicium va avoir un rôle à jouer. En décomposant l'absorbance en polarisation p (A_p) en la somme d'une contribution dans le plan du film $A_{//}$ et d'une contribution perpendiculaire au plan A_{\perp} ($A_p = A_{//} + A_{\perp}$), on peut étudier les signes de ces dernières. Dans le cas d'un angle d'incidence θ de 55° , $A_{\perp} > 0$ tandis que $A_{//} < 0$ d'après la transposition des calculs de J.D.E. McIntyre et D.E. Aspnes [84], détaillée dans le paragraphe 3.2. Ainsi, contrairement au cas du verre, où ces contributions sont négatives (creux), on observe ici un pic vers 510 nm et un creux vers 600 nm, comme illustré sur la FIGURE 3.21. Une nouvelle fois, l'interférence avec une contribution à faible énergie déplace le pic plasmonique, cette fois vers le bleu. La position en longueur d'onde de la résonance plasmon n'est donc pas une grandeur absolue puisqu'elle dépend de l'échantillon

(taux d'agrégation et substrat) et de la technique d'analyse (angle d'incidence).

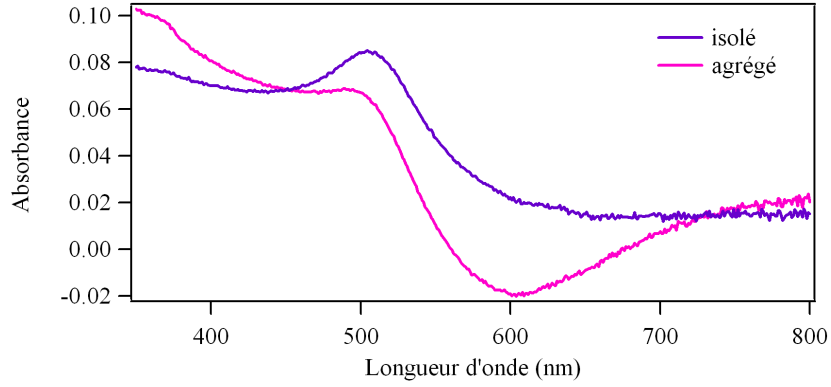


FIGURE 3.21 – Spectres UV-visible obtenus sur deux substrats en silicium en incidence à 55° , polarisation p .

3.1.2.2 Grandeurs quantitatives

Dans le cas présent et contrairement au verre, on observe donc à la fois un pic et un creux en polarisation p sur la FIGURE 3.21. Il est possible de déterminer les contributions respectives des nanoparticules isolées et des nanoparticules agrégées sur le même spectre : j'ai défini une méthodologie expliquée sur la FIGURE 3.22. Les deux grandeurs A_{505} et A_{800} sont comparables à \mathfrak{I}_p et \mathfrak{T}_a . A_{505} donne une estimation du nombre total de nanoparticules tandis que A_{800} permet de classer les échantillons dans les deux familles définies précédemment au 3.1.2.1.

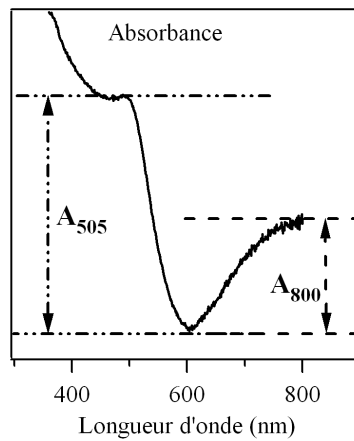


FIGURE 3.22 – Définitions des grandeurs A_{505} et A_{800} .

3.2 Modélisation des spectres UV-visible mesurés

Nous avons vu que l'allure des spectres dépend de façon extrêmement sensible de la nature du substrat, du taux d'agrégation et des conditions dans lesquelles est réalisée la mesure : réflexion ou transmission, angle d'incidence et polarisation. Je vais donc tenter de simuler ces effets grâce à des modèles simples (analytiques), et donc facilement utilisables par des spectroscopistes sans recours à des calculs numériques pour extraire des informations quantitatives ou semi-quantitatives.

On mesure une réflectivité différentielle : $\frac{\Delta R}{R}$, qui peut être obtenue théoriquement par les calculs des coefficients de réflectivité dans le cas d'un milieu à trois couches représenté sur la FIGURE 3.23, composé d'un substrat de silicium ou de verre (ϵ_s), d'une couche composée de nanoparticules d'épaisseur d (diamètre des nanoparticules, $d = 2r$), du milieu hôte (ϵ_m) et d'air (ϵ_{air}).



FIGURE 3.23 – Modèle à trois couches de surfaces nanostructurées.

En utilisant les calculs de J.D.E. McIntyre et D.E. Aspnes [84] et en simplifiant les expressions, les réflectivités différentielles en polarisation s ($\frac{\Delta R_s}{R_s}$) et p ($\frac{\Delta R_p}{R_p}$) s'expriment :

$$\frac{\Delta R_s}{R_s} = \frac{8\pi d}{\lambda} \frac{\overline{\epsilon_{air}} \cos \theta}{\lambda} m \left(\frac{\epsilon_{nanos} - \epsilon_s}{\epsilon_{air} - \epsilon_s} \right) \quad (3.1)$$

$$\frac{\Delta R_p}{R_p} = \frac{8\pi d}{\lambda} \frac{\overline{\epsilon_{air}} \cos \theta}{\lambda} (I \sin^2 \theta + I_{//}) \quad (3.2)$$

Avec :

$$I = m \left\{ \left(\frac{\epsilon_s^2 - \epsilon_{nanos}^2}{\epsilon_{air} - \epsilon_s \epsilon_{nanos}} \right) \frac{\epsilon_{air}}{\epsilon_{nanos} (\epsilon_s \cos^2 \theta - \epsilon_{air} \sin^2 \theta)} \right\} \quad (3.3)$$

$$I_{//} = m \left\{ \left(\frac{\epsilon_{nanos} - \epsilon_s}{\epsilon_{air} - \epsilon_s} \right) \frac{\epsilon_s}{\epsilon_s \cos^2 \theta - \epsilon_{air} \sin^2 \theta} \right\} \quad (3.4)$$

Il est alors possible de tracer la réflectivité différentielle calculée en fonction de la longueur d'onde et de faire varier différents paramètres : taille des AuNPs, densité en AuNPs, indice du milieu environnant, angle d'incidence et polarisation. Pour ce faire, j'ai utilisé le modèle de Maxwell-Garnett [48, 49] pour déterminer la permittivité effective (ϵ_{nanos}) de la couche intermédiaire composée de nanoparticules d'or (ϵ) dans une matrice d'air et de molécules (ϵ_m). La permittivité de l'or (ϵ) est calculée à partir du modèle analytique d'Etchegoin [41], celle du silicium grâce à un ajustement exponentiel des données de Palik

[85] pour les parties réelle et imaginaire (les détails des calculs sont en annexe A) et celle du verre grâce à un ajustement de données expérimentales (les détails des calculs sont également en annexe A).

Expérimentalement, on mesure la réflectivité de l'échantillon avec (R) et sans nanoparticules (R_0). Comme $\frac{\Delta R}{R} = 1 - \frac{R}{R_0}$ et $\mathcal{A} = -\log(R/R_0)$, on obtient l'absorbance (\mathcal{A}) en fonction de $\frac{\Delta R}{R}$:

$$\mathcal{A} = -\log\left(1 - \frac{\Delta R}{R}\right) \quad (3.5)$$

Comme $\frac{\Delta R}{R}$ est en général petit, à l'ordre 1, l'absorbance est égale à $\frac{\Delta R}{R}$, à un coefficient numérique près.

3.2.1 Cas du silicium

Quels que soient les paramètres utilisés pour une incidence non nulle, en polarisation p , sur du silicium, on observe un pic (FIGURE 3.24) représentant la réponse plasmonique des nanoparticules vers 500 nm. On observe le même type de spectre expérimentalement (FIGURE 3.21). Ce modèle semble donc rendre compte du comportement optique des échantillons.

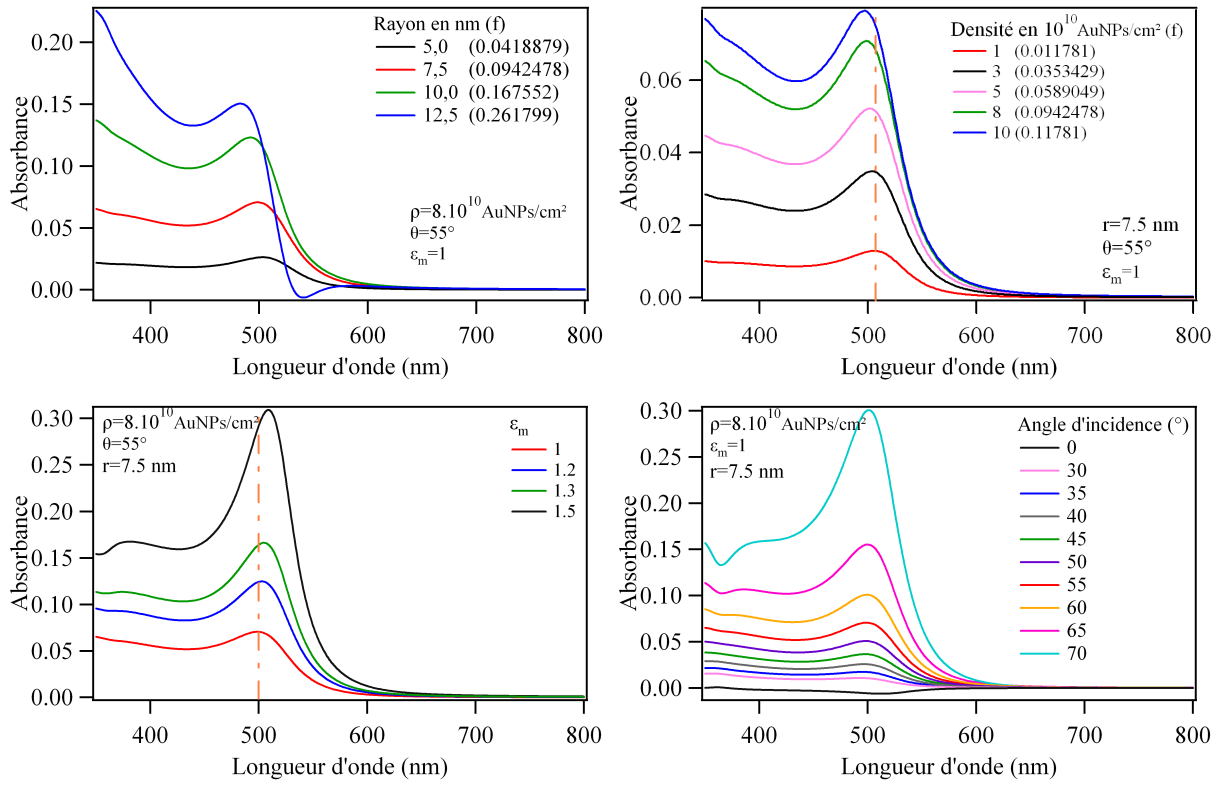


FIGURE 3.24 – Modélisation de l'évolution des réflectivités différentielles en fonction des différents paramètres (rayon, densité, ε_m , angle d'incidence) en polarisation p . Les valeurs standards sont $r=7.5$ nm, $\varepsilon_m=1$, $\rho=8 \cdot 10^{10}$ AuNPs/cm².

On s'aperçoit alors que chaque paramètre a un effet différent sur la réponse optique (FIGURES 3.24, 3.25).

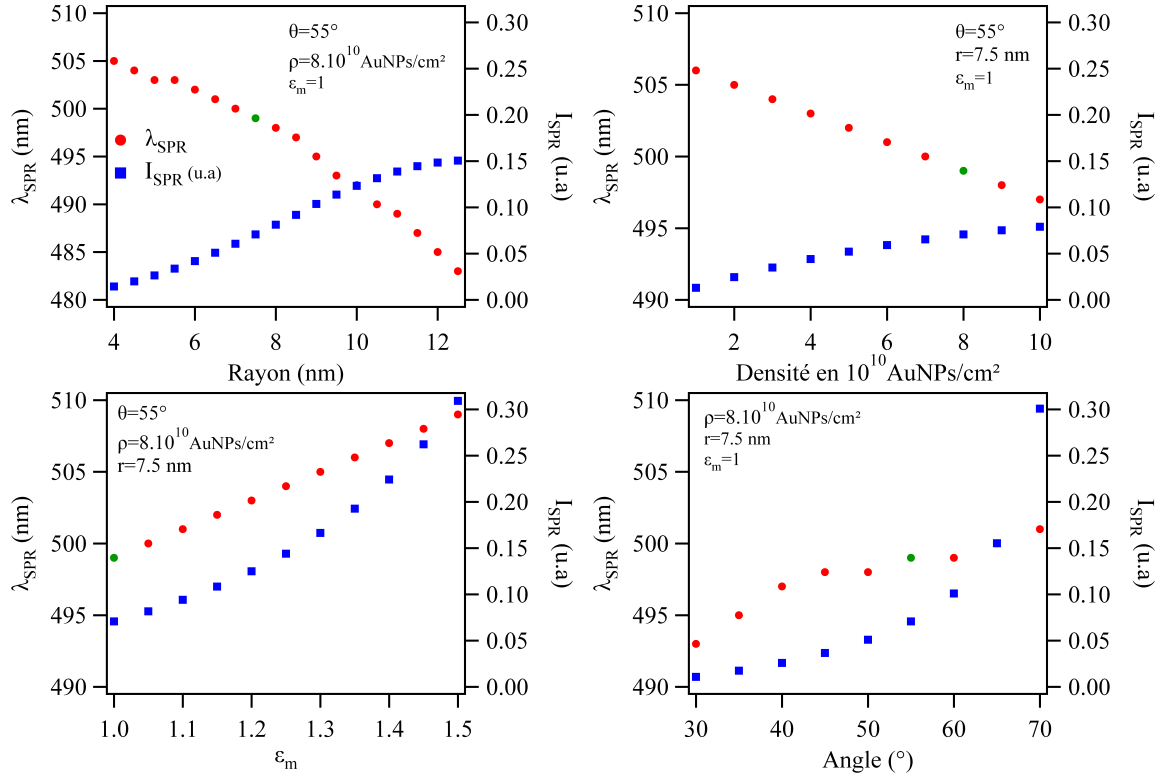


FIGURE 3.25 – Évolution de la position (λ_{SPR} , rond rouge) et de l'intensité (I_{SPR} , carré bleu) de la résonance plasmon en fonction des différents paramètres (rayon, densité, ϵ_m , angle d'incidence) en polarisation p . Le point vert représente le point commun pour chacun des 4 graphes.

Lorsque la taille augmente, l'intensité à la longueur d'onde plasmon augmente et la longueur d'onde plasmon diminue : il y a un décalage vers le bleu. On observe le même type de comportement lorsque la densité en nanoparticules augmente. Lorsque l'indice du milieu entourant les nanoparticules augmente, on observe un décalage vers le rouge pour la longueur d'onde plasmon, accompagné d'une augmentation de l'intensité. Ainsi, ces différents paramètres sont plus ou moins couplés : pour ces trois paramètres (indice, taille, densité), cela revient à modifier la valeur de la permittivité diélectrique (ϵ_{nanos}) de la couche composée de nanoparticules. L'évolution de l'angle d'incidence modifie l'importance des contributions parallèle et perpendiculaire au plan de l'échantillon. En polarisation p , plus l'angle d'incidence augmente, plus on privilégie la contribution perpendiculaire à l'échantillon. L'intensité de la réponse plasmonique vers 500 nm (perpendiculaire au plan d'incidence, caractéristique de l'interaction entre le substrat et les nanoparticules) augmente avec l'angle d'incidence. Cette contribution est positive et apparaît sous forme de pic.

Pour une incidence normale ($\theta = 0^\circ$), la lumière est alors polarisée dans le plan de l'échantillon, cette contribution est négative et apparaît sous forme de creux. Cette contri-

bution parallèle au plan de l'échantillon ($\frac{\Delta R_s}{R_s}$) est quant à elle plus intense lorsque l'angle d'incidence diminue (FIGURE 3.26).

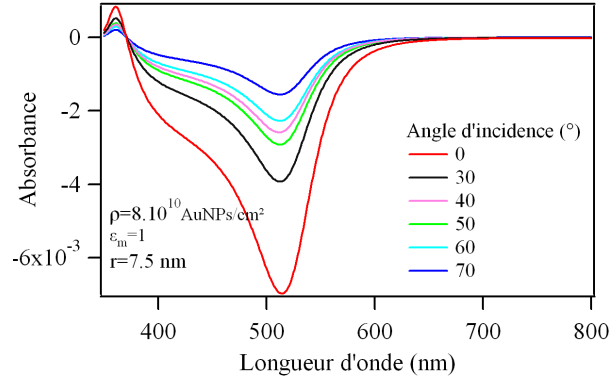


FIGURE 3.26 – Modélisation de l'évolution des réflectivités différentielles en fonction de l'angle d'incidence en polarisation s .

Cette évolution obtenue par simulation (FIGURE 3.26) est la même pour l'échantillon étudié (FIGURE 3.27) : la profondeur du creux diminue avec l'angle d'incidence. Les ordres de grandeur obtenus sont identiques. Il s'agit de la sensibilité du spectrophotomètre utilisé : 10^{-3} unité d'absorbance. Les mesures expérimentales sont donc plus difficiles et moins reproductibles que pour la polarisation p . Cela conforte d'autant plus la véracité du modèle utilisé car il reproduit l'évolution expérimentale mesurée.

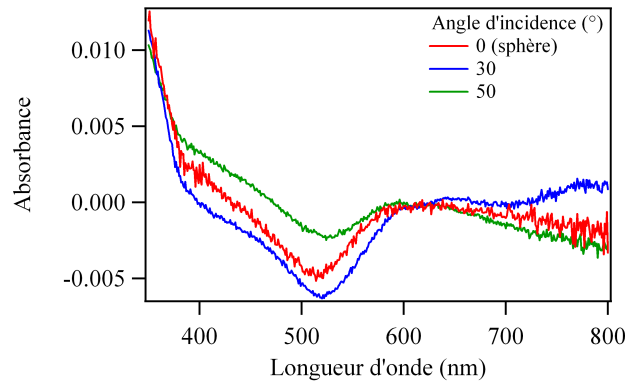


FIGURE 3.27 – Spectres UV-visible obtenus pour différents angles d'incidence en polarisation s .

Les résultats de la FIGURE 3.24 montrent que les spectres varient énormément en fonction des différents paramètres. Pour une courbe expérimentale donnée, il y a très peu de jeux de paramètres (r , ϵ_m , ρ) qui permettent de rendre compte de la courbe expérimentale. Si r et ρ sont connus, il y a quasi-unicité. Cela permet par simulation simple de déterminer la valeur et la variation des paramètres manquants. Nous verrons

au chapitre 6 que ce modèle simple rend correctement compte des courbes expérimentales pour les nanoparticules isolées et permet d'estimer leur densité de surface.

Le cas des nanoparticules couplées est plus difficile à calculer de manière analytique. On ne peut pas simplement considérer un milieu à trois couches, il faut calculer la polarisabilité d'une nanoparticule entourée d'air et déposée sur un substrat, ainsi que les polarisabilités des nanoparticules couplées, et pondérer par les nombres de chaque entité (nanoparticules isolées, formant des dimères, trimères, etc). Comme le calcul analytique présenté dans le chapitre 1 pour prendre en compte le couplage ne reflète pas suffisamment la réalité, il est inutile dans ces conditions de vouloir l'utiliser pour une quantification. Cependant, la modification de l'expression de la permittivité diélectrique effective de Maxwell-Garnett (ÉQUATIONS 1.24 et 1.25) peut être utilisée pour rendre compte de l'effet du couplage sur l'allure des spectres UV-visible comme illustré à la FIGURE 3.28.

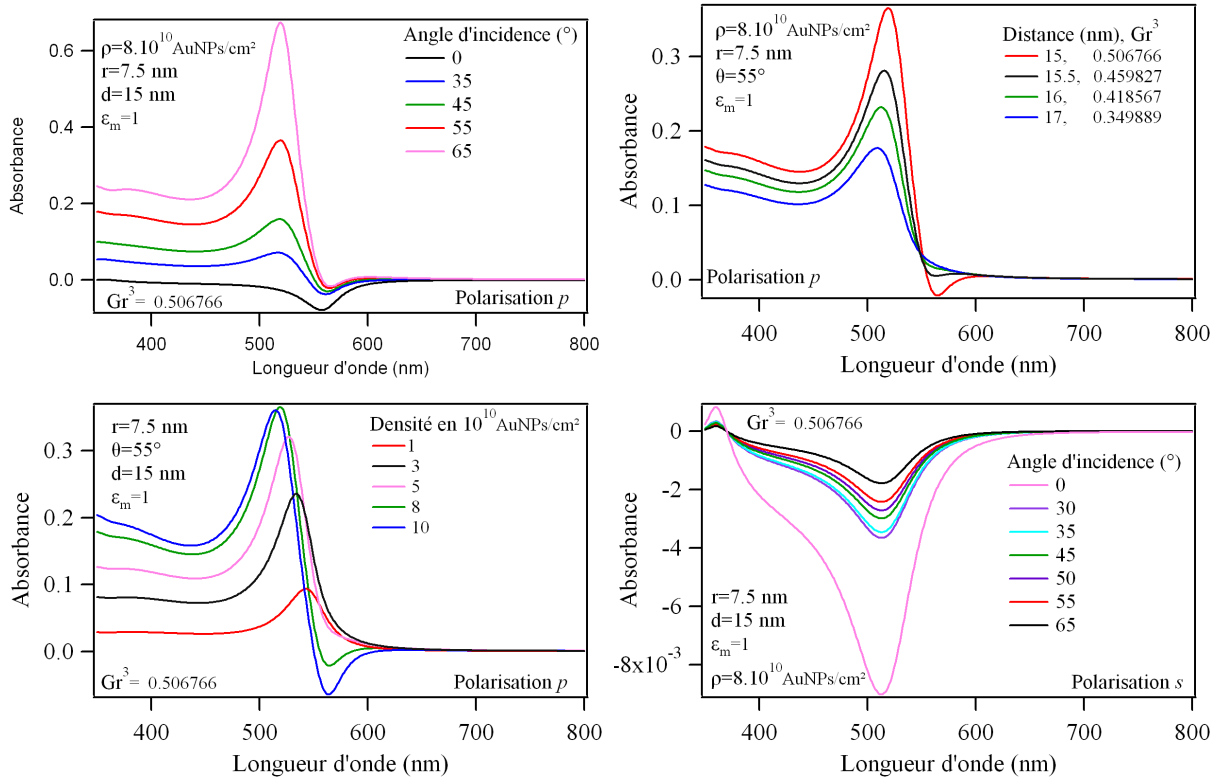


FIGURE 3.28 – Modélisation de l'évolution des réflectivités différentielles, en prenant le couplage en considération, en fonction des angles d'incidence, de la distance entre nanoparticules, de la densité en polarisation p et en fonction de l'angle d'incidence en polarisation s .

On constate sur chaque graphe que la position de la résonance plasmon varie et que, lorsque le couplage est plus fort ($d = 15$ nm) c'est à dire pour deux particules en contact, un creux apparaît juste après la résonance vers 510 nm (polarisation p). La position de ce creux semble, comme pour la modélisation du couplage par une chaîne de nanoparticules,

en deçà de la valeur expérimentale. Pour ce modèle simple, j'ai supposé que le couplage avait lieu uniquement selon la direction x et j'ai négligé les termes en d_y dans l'ÉQUATION 1.25. Ici, plus la densité en nanoparticules augmente, plus la contribution due au couplage augmente et plus la résonance plasmon des nanoparticules isolées est décalée vers le bleu. Cet effet a également lieu lorsque l'angle d'incidence augmente, et provient du même phénomène (mais inversé) à l'origine du décalage expérimental observé sur le verre à la FIGURE 3.9.

Lorsque l'angle d'incidence augmente, en polarisation p , on privilégie la contribution des nanoparticules isolées et l'intensité du pic vers 520 nm augmente. En polarisation s , seule la projection change via $\cos\theta$ et diminue lorsque l'angle d'incidence augmente.

Jusqu'ici, j'ai considéré des nanoparticules plutôt petites dans la gamme 5-15 nm de rayon. Pour des nanoparticules isolées (donc sans couplage) de taille plus importante, 25 nm de rayon par exemple, le comportement optique diffère. En regardant uniquement l'effet de la densité (FIGURE 3.29), on voit apparaître des creux (comme lors de la prise en compte du couplage précédent). La forte modification de la permittivité diélectrique de la couche composée de nanoparticules explique ce comportement.

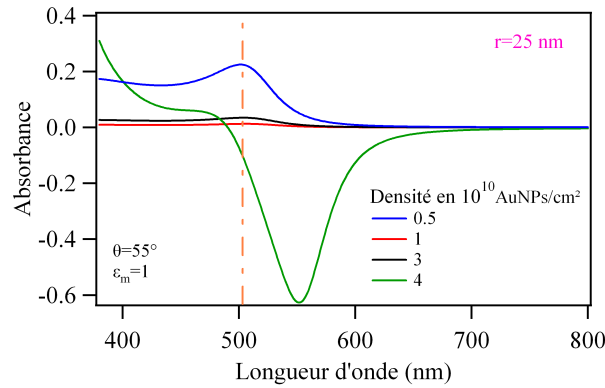


FIGURE 3.29 – Modélisation de l'évolution des réflectivités différentielles en fonction de la densité des nanoparticules d'or de 25 nm de rayon déposées sur du silicium, en polarisation p .

3.2.2 Cas du verre

On s'aperçoit, comme pour le silicium, que chaque paramètre a un effet différent sur la réponse optique en réflexion (FIGURE 3.30).

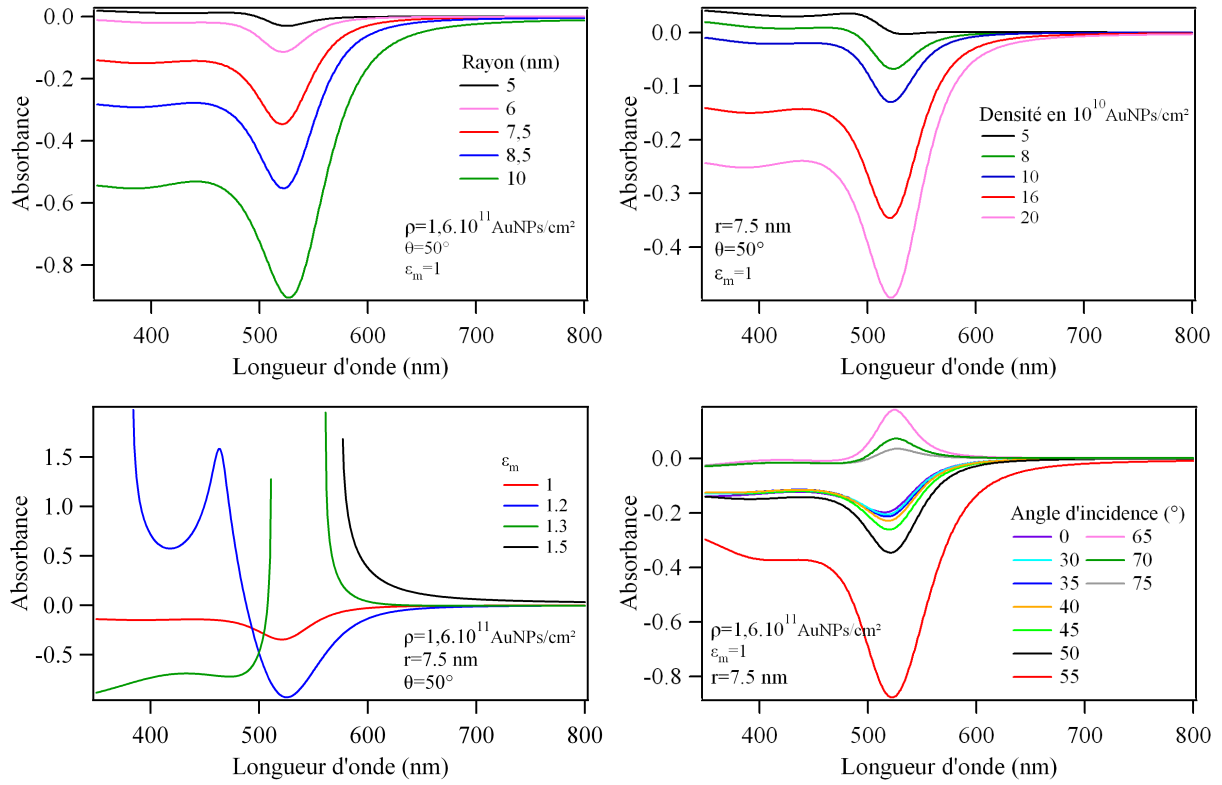


FIGURE 3.30 – Modélisation de l'évolution des réflectivité différentielles en fonction des différents paramètres en polarisation p .

Lorsque la taille augmente, la valeur absolue de l'intensité à la longueur d'onde plasmon augmente et la longueur d'onde plasmon diminue : il y a un décalage vers le rouge. On observe le même type de comportement lorsque la densité en nanoparticules augmente. En effet, lorsque la densité est multipliée par un facteur 4, il en est de même pour l'intensité plasmonique. Quand le rayon gagne un facteur 2, l'intensité gagne un facteur 8. Ce comportement s'explique par le fait que l'intensité est proportionnelle au diamètre ($I \propto d$) et que la fraction volumique en nanoparticules est proportionnelle à la densité et au carré du diamètre ($f \propto \rho d^2$). Lorsque l'indice entourant les nanoparticules augmente, on observe un décalage vers le bleu pour la longueur d'onde plasmon, accompagnée d'une augmentation de l'intensité. Ici, comme pour le silicium, on modifie la valeur de la permittivité diélectrique (ϵ_{nanos}) de la couche composée de nanoparticules. Le changement de cette valeur par rapport à la permittivité du verre explique le changement de comportement : on observe des creux et des pics selon la densité, la taille et l'angle d'incidence. Pour ce dernier paramètre, le changement a lieu lors du passage par l'incidence de Brewster (qui ne se produit pas pour le silicium), il y a un changement de comportement optique du verre qui se répercute sur la mesure de réflectivité différentielle en fonction de l'angle d'incidence. Le comportement observé en polarisation p , creux en-dessous de l'incidence de Brewster et pics au-dessus, semble indépendant du comportement en polarisation s (Fi-

FIGURE 3.31) où on obtient des creux en-dessous et au-dessus de l'incidence de Brewster. Ce comportement est très influencé par la densité en nanoparticules.

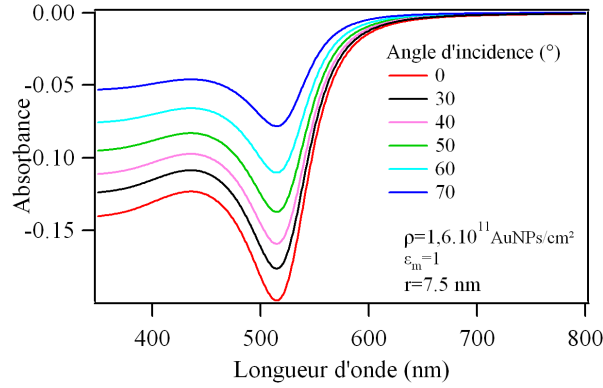


FIGURE 3.31 – Modélisation de l'évolution des réflectivité différentielles en fonction de l'angle d'incidence en polarisation s .

On observe alors un comportement angulaire semblable entre les mesures expérimentales (FIGURES 3.17, 3.18 et 3.19) et les modélisations (FIGURES 3.30 et 3.31) : allures, changement de formes, ordres de grandeur, valeurs relatives. Les valeurs absolues obtenues sont différentes et s'expliquent par les valeurs approximatives de la densité et la taille utilisées pour les modélisations. Nous avons vu l'effet de ces deux paramètres dans les modélisations que j'ai effectuées. Ce modèle analytique simple permet de rendre compte du comportement optique des échantillons observé expérimentalement aussi bien pour le verre que pour le silicium.

3.3 Modélisation intégrale des échantillons

Les modélisations précédentes sont très utiles lorsqu'il s'agit d'analyser la réponse optique quand l'approximation dipolaire reste valable. Cependant, dès que l'on sort de ce cadre, en particulier pour traiter les particules de grandes tailles ou en interaction, des simulations plus rigoureuses sont nécessaires.

Une collaboration avec Jean-Paul Hugonin et Jean-Jacques Greffet, du Laboratoire Charles Fabry, a été initiée au cours de la deuxième année de thèse afin de modéliser de manière complète les échantillons.

Ces modèles, basés sur le calcul récursif de matrices de transfert entre champs électriques incidents et diffusés, calculent le rayonnement multipolaire d'une nanoparticule influencé par la densité et le substrat. Il s'agit de la méthode T-Matrix basée sur les travaux de Jean-Claude Auger [86, 87]. Ils permettent alors d'obtenir les spectres UV-visible en réflexion sur le silicium et en transmission pour le verre. Il est également possible de

calculer les valeurs du champ électrique entourant une nanoparticule. Dans ce cas, on localise les zones de champ fort (FIGURE 3.32).

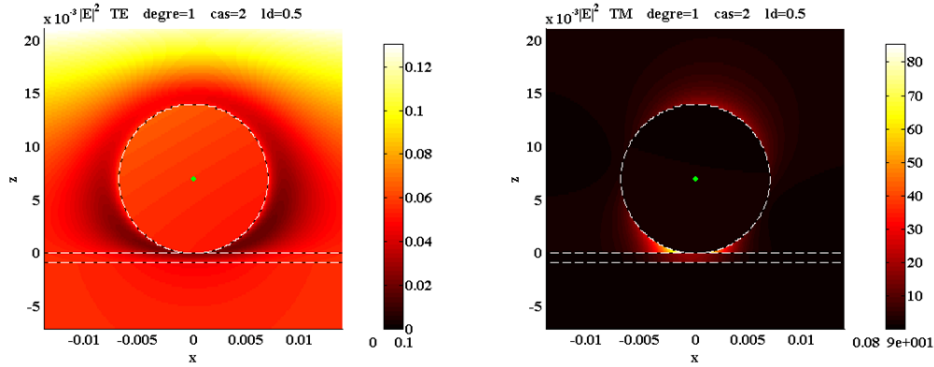


FIGURE 3.32 – Cartographie du champ électrique à proximité d’une nanoparticule déposée sur du silicium à 500 nm ; à gauche, polarisation s ; à droite, polarisation p .

On observe sur la FIGURE 3.32, pour une longueur d’onde de 500 nm, l’intensité du champs électrique ($|E|^2$) à proximité d’une nanoparticule. Selon la polarisation étudiée (p , droite ou s , gauche) le comportement est différent. En polarisation s , le champ électrique est relativement homogène à proximité de la nanoparticule. Pour la polarisation p , on observe des zones de champ fort : au sommet et au niveau du contact entre le silicium et la nanoparticule. Le champ électrique en polarisation s peut paraître plus fort que pour la polarisation p , il s’agit seulement d’un effet d’échelle : un facteur d’environ 600 est présent. Ainsi, les zones de champs forts à intense sont localisés au sommet de la nanoparticule et au niveau du substrat, soit aux interfaces (en polarisation p).

Ces calculs sont donc un deuxième stade dans la modélisation des spectres UV-visible et vont plus loin que le modèle simple présenté dans la partie précédente. Cette collaboration est donc très prometteuse et permettra d’obtenir une modélisation de la réponse optique non linéaire des échantillons. Cependant, ces calculs restent difficiles à implémenter et ont une durée d’exécution assez longue. Dans ces conditions, il est moins facile de faire varier les différents paramètres : taille, densité, angles d’incidence, polarisation. Les premiers résultats obtenus permettent de modéliser un échantillon de type isolé avec une densité de $8,5 \cdot 10^{10}$ AuNPs/cm² et un rayon moyen de 14 nm sur du silicium. Il est possible de comparer les résultats de la modélisation et les mesures expérimentales (FIGURE 3.33).

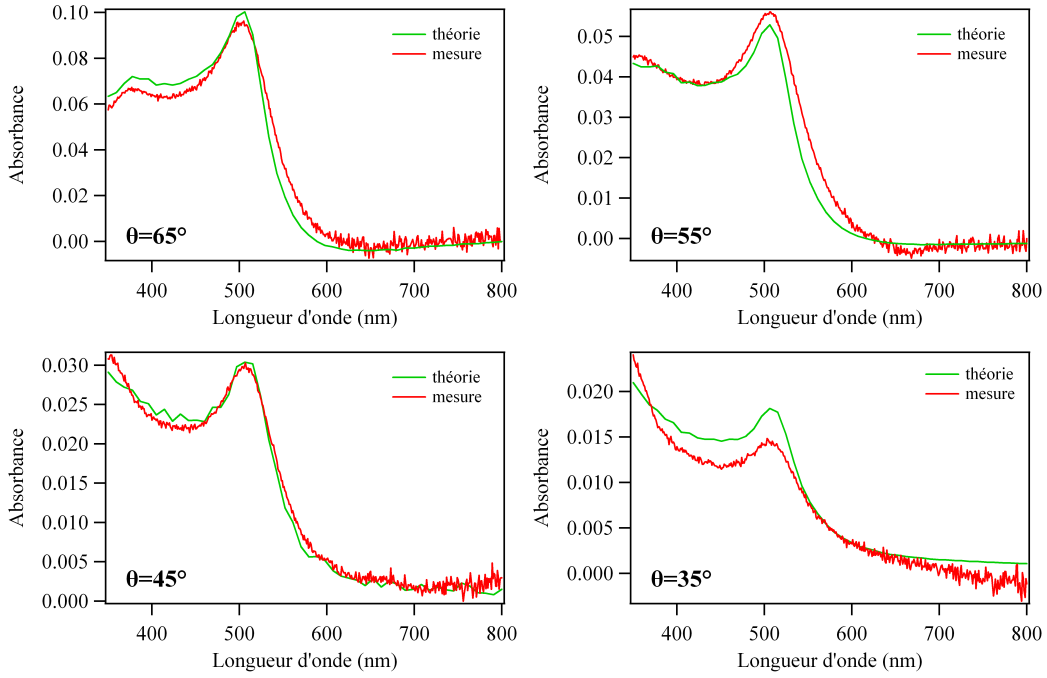


FIGURE 3.33 – Comparaison entre les mesures expérimentales et les résultats de la modélisation pour différents angles d’incidence, en polarisation p .

On observe une très bonne adéquation entre les mesures expérimentales et les résultats de la modélisation. Il faut noter qu’aucun paramètre d’échelle n’a été introduit pour comparer simulation et expérience. Les maximas se trouvent à la même position, les valeurs absolues sont identiques et l’allure globale des courbes est identique. Ces premiers résultats sont prometteurs et permettront je l’espère de rendre compte prochainement du couplage entre nanoparticules.

3.4 Conclusion

Dans ce chapitre, j’ai détaillé et expliqué les méthodes de caractérisation optique utilisées, quel que soit le substrat. Deux informations sont importantes pour caractériser le dépôt de nanoparticules : la quantification du nombre de nanoparticules déposées et l’estimation du nombre de nanoparticules formant des agrégats. Pour le verre, ces grandeurs sont obtenues via la détermination des paramètres \mathfrak{I}_p et \mathfrak{I}_a , tandis que pour le silicium, j’ai choisi d’utiliser A_{505} et A_{800} . Ces grandeurs sont un moyen d’analyse rapide des échantillons. Ainsi, pour caractériser les échantillons réalisés (chapitre 4), j’utiliserai ces outils afin d’obtenir des informations sur leur structure (chapitre 6). Une méthode plus précise et plus complète de caractérisation a également été étudiée : la modélisation des spectres UV-visible dont l’allure varie en fonction de la densité et de la répartition en nanoparticules. L’accord entre l’expérience et la théorie sera également vérifié plus en

détails dans le chapitre 6.

Chapitre 4

Conception et réalisation des interfaces à base de nanoparticules d'or

Il est possible d'intégrer de façon contrôlée des nanoparticules dans un système (sur une surface, à une interface, dans une réaction chimique) sondé par spectroscopie SFG. Cependant, le contrôle et la reproductibilité de ce système s'avèrent cruciaux.

Il existe plusieurs solutions envisageables pour atteindre cet objectif. Il est possible d'ajouter des nanoparticules (non adsorbées) à la réaction étudiée. On peut citer comme exemple en catalyse, l'adsorption du CO sur du platine sous contrôle électrochimique en milieu acide. Il faut alors que les nanoparticules ajoutées à la réaction soient stables en milieu acide, puis qu'elles viennent à proximité de l'interface CO/Pt de manière contrôlée (dans le temps et en fonction du potentiel) de préférence sans agrégation (pour garder les propriétés plasmoniques intactes). Cela implique qu'elles soient elles-mêmes synthétisées en milieu acide. Cependant, l'agrégation de nanoparticules en fonction du pH [88] est utilisée pour de nombreuses applications, notamment dans le domaine de la santé (thérapie contre le cancer [89]) ou pour contrôler la morphologie des nanoparticules (taille, forme et dispersion) [90]. Cette solution a été envisagée, mais elle demande un protocole de réalisation de nanoparticules particulier [91, 92, 93] qui constitue un travail à part entière. Dans ces conditions, il est impossible de savoir à quelle distance se trouvent les nanoparticules des molécules et de la surface, ce qui n'est pas adapté à la spectroscopie SFG. En effet, cette dernière est sélectivement sensible aux propriétés de surface, ce qui en fait sa force et sa spécificité.

J'ai choisi une autre solution : fixer les molécules à étudier sur les nanoparticules. Le même problème que précédemment est rencontré : les nanoparticules s'agrègent en présence de solvant non aqueux ou acide. La stabilité des nanoparticules en solution aqueuse dépend de la force ionique des espèces qu'elles rencontrent. Il serait possible de synthétiser des solutions de nanoparticules fonctionnalisées directement par la molécule que l'on souhaite étudier. Néanmoins, cette solution impose des protocoles de synthèse différents pour chaque molécule. On crée de plus pour les molécules une distribution à

symétrie sphérique, non adaptée à la spectroscopie SFG à cause du centre de symétrie d'inversion.

Le principe retenu est de déposer et fixer des nanoparticules de manière contrôlée sur un substrat et ensuite d'adsorber les molécules sondes sur leur surface. Il faut donc d'abord choisir le substrat adapté et déterminer comment y fixer les nanoparticules.

Dans ce chapitre, nous commencerons par présenter les protocoles de synthèse des nanoparticules puis la stratégie d'immobilisation des nanoparticules sur un substrat. Ensuite, nous développerons les protocoles mis en place et leur optimisation en jouant sur différents paramètres : concentration, temps et température.

4.1 Synthèse des nanoparticules

Je souhaite pouvoir sonder la réponse plasmonique de ces nanoparticules à la fois avec les faisceaux visible incident et SFG généré (qui sont dans la gamme spectrale visible et peuvent se coupler à la résonance plasmon). J'ai fait le choix des nanoparticules en or qui présentent une réponse plasmonique aux alentours de 520 nm comme expliqué et détaillé dans le chapitre 1. Ensuite, j'ai opté pour la méthode la plus simple et la plus répandue pour leur réalisation, à savoir la voie de synthèse chimique de Turkevich [94] améliorée par Frens [95].

La préparation d'une solution de nanoparticules d'or (AuNPs) nécessite le contrôle et la maîtrise de leur taille, de leur forme et de leur homogénéité en taille. La méthode chimique utilisée ici consiste en la réduction de l'acide tétrachloraurique HAuCl_4 par un agent réducteur : le citrate de sodium (ou le citrate de sodium et l'acide tannique) en milieu aqueux. L'ion Au^{3+} fourni par l'acide tétrachloraurique, dissocié en solution, est ainsi réduit en Au. Pour autant, la réduction simple en milieu aqueux s'accompagne d'une agglomération des atomes d'or, synthétisant de fait des agrégats dépassant l'échelle nanométrique. On compte dès lors sur l'action stabilisante du citrate et de l'acide tannique pour empêcher la formation de tels agrégats.

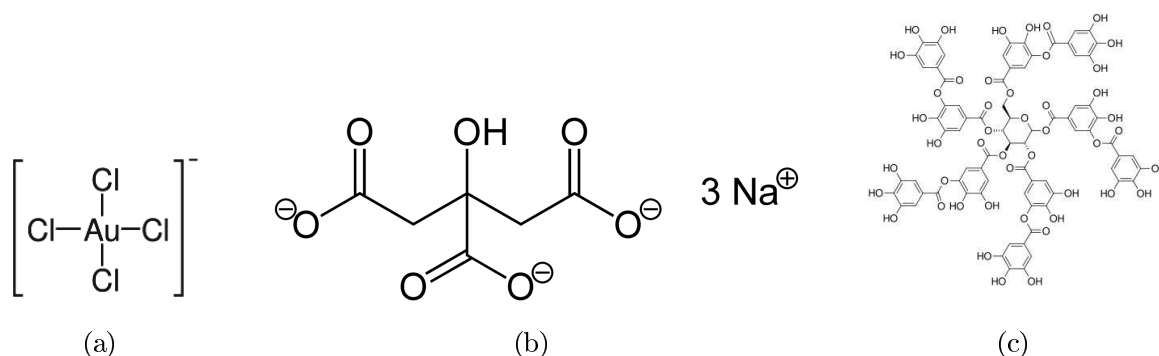


FIGURE 4.1 – Formule développée plane de l’ion tétrachloraurique (a) et formules topologiques du citrate de sodium (b) et de l’acide tannique (c).

Au regard de la représentation topologique du citrate FIGURE 4.1 (de la répartition de ses charges), sa présence assure un jeu d’attractions et de répulsions électrostatiques qui, selon les proportions citrate/ HAuCl_4 , permettent de contrôler le regroupement de l’or et donc la taille des AuNP ainsi formées. L’acide tannique possède le même effet stabilisant. Notons bien que, plus les concentrations en acide tannique et en citrate sont importantes, plus les AuNP sont petites. En jouant sur ces concentrations, on peut ainsi obtenir des AuNP de moins de 10 nm à 150 nm de diamètre [96, 97].

4.1.1 Methode de Frens : Protocole de la synthèse des AuNPs par voie chimique au citrate

Comme résumé et illustré sur les FIGURES 4.2 et 4.3, pour les différentes étapes :

(i) On prépare les deux solutions suivantes (2% signifie 2 pour cent en masse, dilué dans l’eau ultrapure UP) :

solution A	solution B
- 50 mL d’eau UP	- 2,5 mL de citrate 2%
- 100 μL d’ HAuCl_4 à 0,294 M	

(ii) On chauffe à 100°C la solution A sous reflux et la solution B dans une seringue à proximité du bain à 100°C .

(iii) Un dizaine de minutes plus tard, on mélange les deux solutions en injectant B dans A, toujours sous agitation. La solution initialement jaune, devient alors incolore (0 s).

(iv) Après quelques secondes, la solution change de couleur en passant par le gris (30 s), le violet (60 s) puis le rouge (120 s) (voir FIGURES 4.2 et 4.3). Lorsque la couleur rouge rubis est stable, on arrête le chauffage et on laisse la température de la solution descendre à température ambiante. On la conserve ensuite au réfrigérateur, à l’abri de la lumière (afin d’éviter que des réactions chimiques soient thermo-activées ou photo-activées).

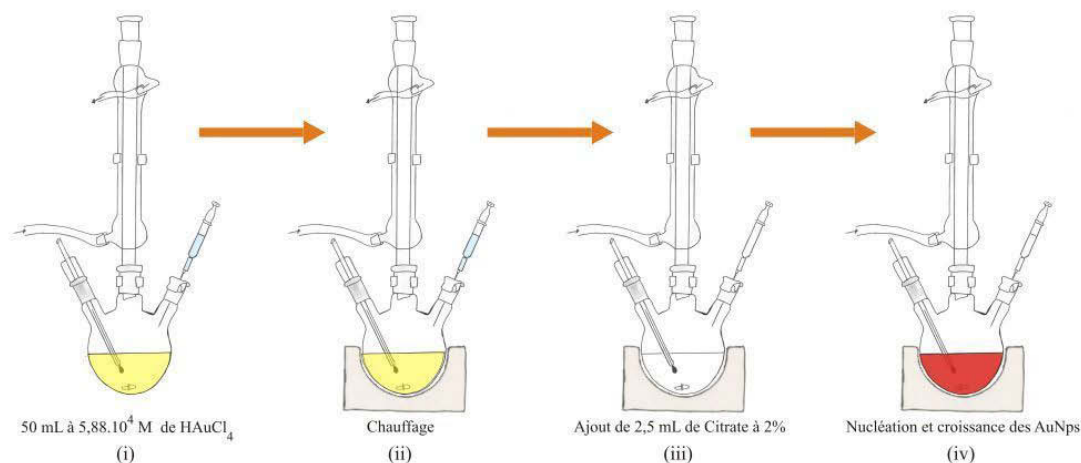


FIGURE 4.2 – Synthèse des nanoparticules d’or par la voie chimique en utilisant du citrate.

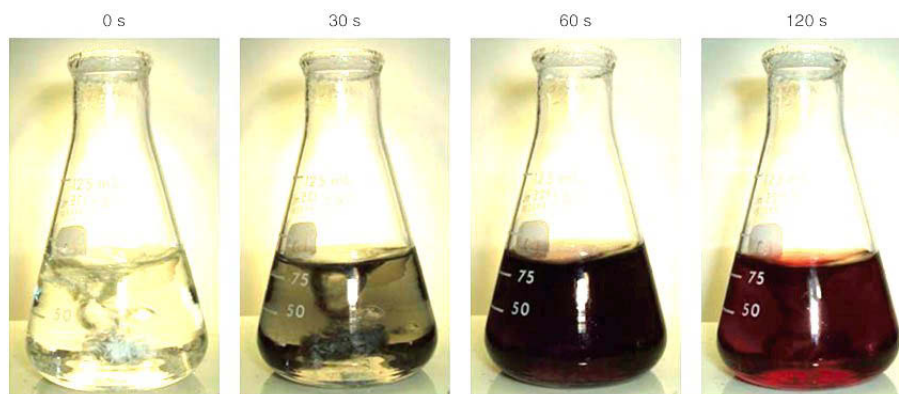


FIGURE 4.3 – Évolution de la couleur de la solution lors de la synthèse des nanoparticules d’or entre les étapes (iii) et (iv).

Ce protocole fut le plus utilisé durant ma thèse. Il est simple à mettre en œuvre, rapide et très reproductible. La monodispersité en taille peut cependant être améliorée [97] en ajoutant un agent réducteur plus fort (acide tannique).

4.1.2 Protocole de la synthèse des AuNPs par voie chimique citrate/acide tannique

Ce protocole a été réalisé avec Thomas Noblet, stagiaire de Magistère 1 de Physique Fondamentale à Orsay que j’ai eu le plaisir de co-encadrer. Ce protocole été élaboré grâce à la collaboration active de Maroua Ben Haddada, doctorante au Laboratoire de Réactivité des Surfaces de l’Université Pierre et Marie Curie (Paris 6), qui avait au préalable fait des études de taille et de stabilité des nanoparticules. Elle a établi le protocole afin d’obtenir des nanoparticules d’or de 14 nm de diamètre à partir des travaux de J.W. Slot et H.J. Geuze [97]. Selon la quantité

d'acide tannique ajouté, la charge des nanoparticules influence le greffage de ces dernières sur le substrat.

(i) On prépare les deux solutions suivantes (1% signifie 1 g pour 100 mL, dilué dans l'eau UP) :

solution A	solution B
- 79 mL d'eau UP	- 16 mL d'eau UP
- 1036 μ L d' HAuCl_4 1%	- 4 mL de citrate 1%
	- 25 μ L d'acide tannique 1%

(ii) On chauffe à 60-65°C les solutions A et B dans deux ballons différents sous agitation.

(iii) Un dizaine de minutes plus tard, on mélange les deux solutions, toujours sous agitation, et on augmente la température jusqu'à 100°C sous reflux.

(iv) La solution est d'abord rouge sombre, puis s'éclaircit. Lorsque la couleur rouge rubis est stable, on place le ballon dans un bain de glace pour figer la réaction (pas plus de 5-10 min). On la conserve ensuite au réfrigérateur et à l'abri de la lumière.

4.1.3 Caractérisation des solutions colloïdales

Une solution de chaque type est caractérisée.

4.1.3.1 Spectres UV-visible

Les nanoparticules d'or obtenues par ces deux méthodes de synthèse ont été caractérisées par spectroscopie UV-visible. Les spectres d'absorption de la FIGURE 4.4 montrent une résonance plasmon localisée à 523 nm, ce qui correspond à la position de la résonance dans l'eau pour des diamètres de l'ordre de 15-30 nm (voir section 1.3.1). La différence entre les deux méthodes reste faible d'un point de vue de la résonance : avec l'acide tannique, la largeur est moins importante, ce qui prouve une meilleur monodispersité en taille. Cependant, l'élargissement de la bande d'absorption avec la dispersion en taille ne devrait pas être mesurable pour des tailles de l'ordre de 10-20 nm, ce qui signifie que l'on a une très forte dispersion en taille (voir cet effet au chapitre 1).

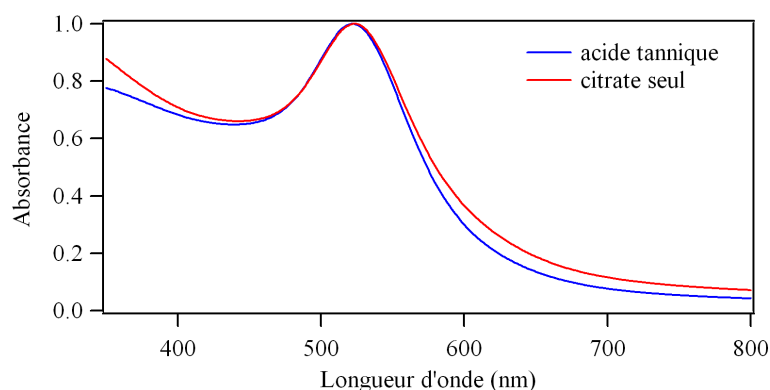


FIGURE 4.4 – Spectres UV-visible obtenus avec les deux protocoles de synthèse.

4.1.3.2 Microscopie électronique à balayage

En réalisant des images de microscopie électronique à balayage de nanoparticules déposées sur du silicium, on observe sur la FIGURES 4.5 une bonne homogénéité en taille lorsque l'on ajoute de l'acide tannique tandis que les tailles varient du simple au double lorsque l'on utilise seulement du citrate lors de la synthèse. On pourrait donc penser qu'il est indispensable d'ajouter de l'acide tannique pour obtenir des échantillons corrects. Cependant, comme nous l'avons vu dans le paragraphe précédent, la réponse plasmonique des différentes nanoparticules reste correcte et c'est cette propriété qui est importante dans notre cas.

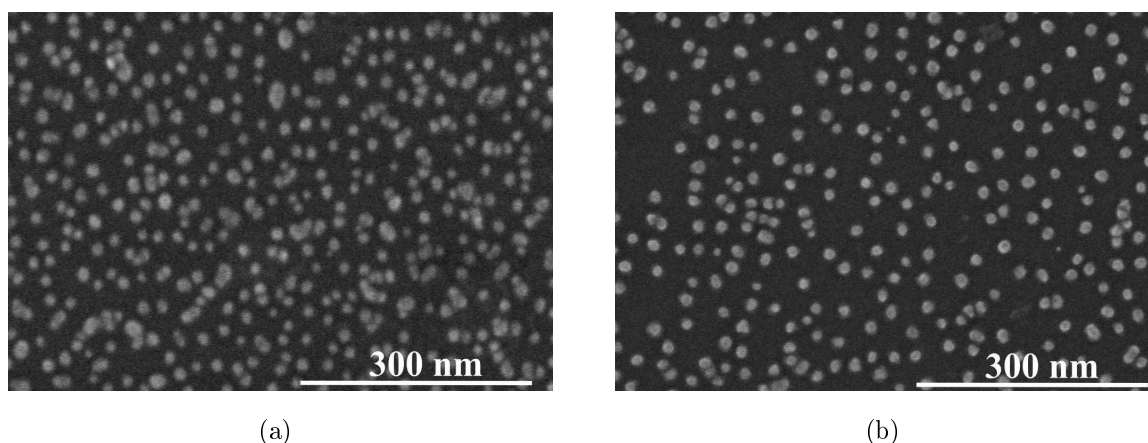


FIGURE 4.5 – Images de microscopie électronique de nanoparticules d'or synthétisées (a) avec du citrate seul et (b) avec de l'acide tannique déposées sur silicium.

A partir de ces images et du logiciel ImageJ, j'ai pu déterminer la distribution en taille (rayon) des nanoparticules synthétisées par les deux méthodes (FIGURES 4.6). Avec ajout de l'acide tannique, les nanoparticules sont plus petites et l'écart-type est plus faible. On retrouve de manière quantitative l'impression visuelle obtenue sur les images MEB.

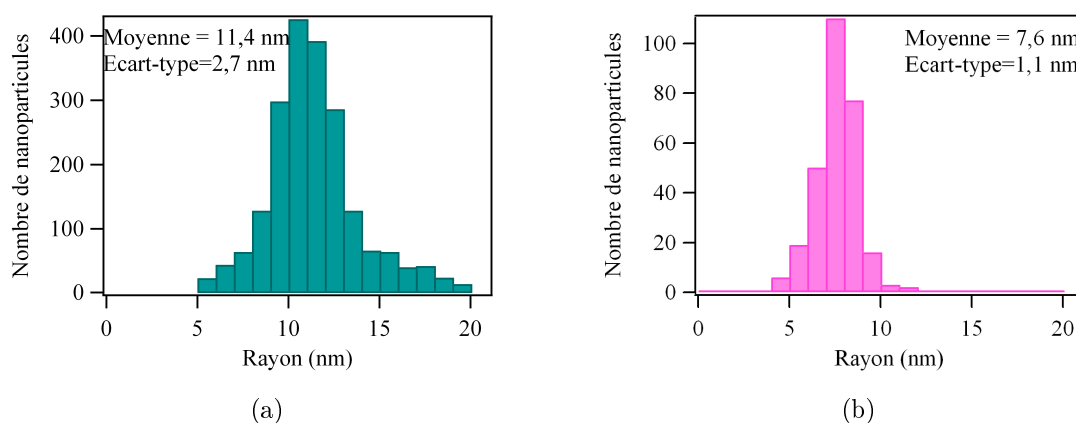


FIGURE 4.6 – Histogramme de la distribution en taille (rayon) de nanoparticules d'or synthétisées (a) avec du citrate seul et (b) avec ajout de l'acide tannique.

Il est à noter que pour le dépôt des AuNPs sur du silicium, la mesure par microscopie électronique à balayage donne des valeurs de taille légèrement plus élevées que lors des mesures par microscopie électronique à transmission. L'écart est de l'ordre de 10% [98]. Des mesures de microscopie électronique (TEM) à transmission ont été réalisées par Maroua Ben Haddada sur les AuNPs synthétisées avec ajout d'acide tannique afin de confirmer la taille (FIGURE 4.7), on obtient bien une taille légèrement plus petite de 13,5 nm de diamètre.

Le cliché TEM est réalisé sur un microscope JEOL JEM 1011 fonctionnant à tension d'accélération de 100 kV. Pour la préparation de grille TEM, la solution de AuNPs est centrifugée à 10000 rpm pendant 10 minutes, le surnageant est écarté et le dépôt est dispersé dans de l'eau. Ensuite, on dépose 2 μ L de cette solution sur une grille de cuivre recouverte de carbone et on laisse sécher à l'air ambiant. Pour cette raison, les particules sont collées les unes aux autres sur le cliché.

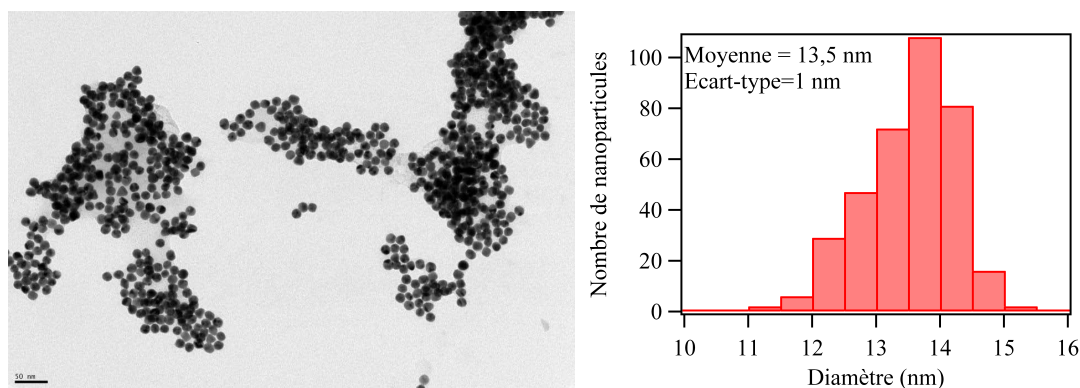


FIGURE 4.7 – Microscopie électronique en transmission et histogramme de la distribution en taille (diamètre) de nanoparticules d'or synthétisées avec ajout de l'acide tannique.

4.2 Stratégie d'immobilisation des nanoparticules sur un substrat : fonctionnalisation chimique de surface

Le dépôt de nanoparticules sur des surfaces planes est un préalable nécessaire à leur utilisation dans divers domaines, dont les bio-capteurs. Ce dépôt doit être stable : on parlera plutôt d'immobilisation de nanoparticules. Cette immobilisation de particules sur des surfaces permet par exemple une structuration tridimensionnelle qui augmente la quantité d'espèces à greffer [99]. Par ailleurs, l'effet plasmon de surface génère une amplification de la réponse vibrationnelle de molécules étudiées par des techniques de spectroscopie, comme le Raman et l'infrarouge (chapitre 2). Il est à noter que l'on combine ces deux techniques en réalisant de la spectroscopie de génération de la fréquence somme IR-visible comme expliqué dans le chapitre 2.

Dans le cas du dépôt sur un substrat, on crée la rupture de la symétrie sphérique nécessaire à la mesure du signal non linéaire d'ordre deux comme expliqué dans le chapitre 2. On fait d'une pierre deux coups : on se rapproche des conditions usuelles en spectroscopies vibrationnelles

exaltées de surface et ces conditions sont compatibles avec la spectroscopie SFG que l'on souhaite également exalter par la présence de nanoparticules.

Le dépôt contrôlé de nanoparticules sur des surfaces n'est pas trivial : si on procède à un dépôt direct d'une goutte de nanoparticules sur un substrat, les particules s'agrègent et ne forment pas un dépôt uniforme. Ceci est observé lors des caractérisations de microscopie électronique en transmission des nanoparticules [95]. De plus, lorsque les nanoparticules sont enrobées de leur agent stabilisant, le métal n'est pas facilement accessible pour l'ajout de molécules organiques que l'on souhaite étudier. Par ailleurs, on attend du dépôt des nanoparticules sur une surface qu'il ne modifie pas de manière significative leurs propriétés optiques et qu'elles conservent une fréquence de résonance plasmon de surface similaire à celle des solutions colloïdales, comme nous l'avons vu dans la partie 1.4.2. Ainsi, la principale limitation sera la faisabilité chimique : existe-il un protocole chimique simple pour fonctionnaliser la surface ? La réponse est oui.

La fonctionnalisation de surface se conçoit comme la fabrication de monocouches auto-assemblées (SAM, pour Self Assembled Monolayers en anglais). Néanmoins, il y a une myriade de choix de molécules pour les assemblages moléculaires sur des surfaces. Ce choix doit se faire à partir de la nature du support qui va dicter le type de système d'auto-assemblage réalisé.

La fonctionnalisation des surfaces semi-conductrices à travers l'attachement direct d'une molécule est aussi une approche importante pour adapter leurs propriétés électroniques, chimiques et physiques. Le matériau semi-conducteur le plus utilisé dans des applications technologiques est le silicium (transistors, circuits imprimés, cellules photovoltaïques). Il est à noter que le silicium s'oxyde naturellement à l'air en surface, sa surface est donc analogue à celle de la silice (verre) et c'est pourquoi les traitements de surfaces sont identiques et les protocoles sont alors facilement transposables. Le silicium oxydé en surface n'a pas forcément les mêmes propriétés semi-conductrices. Il présente également des avantages similaires à la silice, à savoir :

- une grande variété d'agents de silanisation permettant sa fonctionnalisation de surface ;
- une bonne résistance chimique aux solvants organiques ;
- une grande conductivité thermique ce qui permet d'utiliser des puissances lasers élevées (comme celles utilisées en spectroscopie SFG) sans forte augmentation de température ;
- une surface plane, non diffusante en réflexion.

Par ailleurs, comme décrit dans la partie 2.2 concernant le principe de la spectroscopie non linéaire, le montage expérimental est habituellement utilisé en réflexion. Le silicium présente une bonne réflectivité (FIGURE 4.8) dans le domaine visible et est donc un bon candidat comme substrat. Le silicium utilisé est fabriqué par Siltronix, orienté (100), dopé n et présente une résistivité de 20 à 30 m Ω .cm.

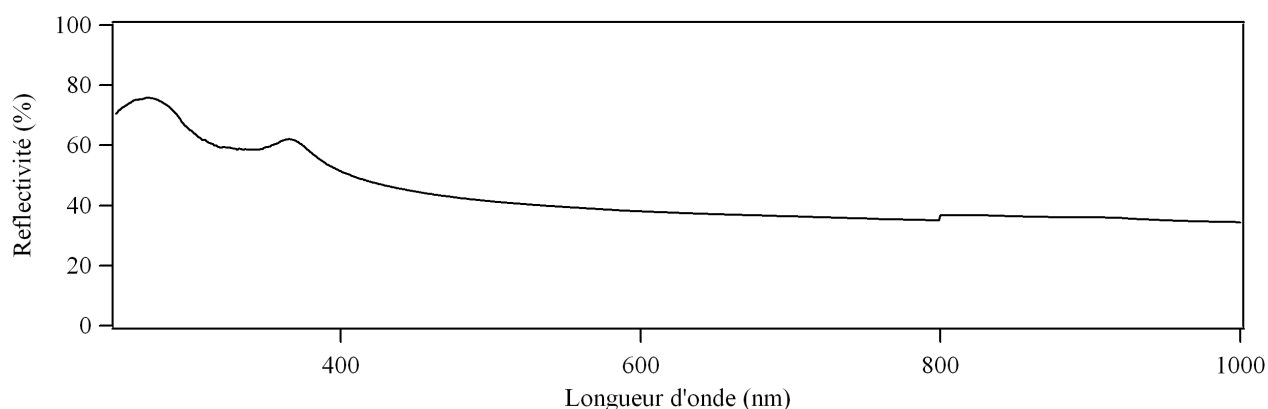


FIGURE 4.8 – Réflectivité expérimentale du silicium utilisé en incidence normale mesurée avec la sphère d'intégration. La référence utilisée est le PTFE (polytétrafluoroéthylène).

4.2.1 Fonctionnalisation de surface

La formation de monocouches auto-assemblées (SAM) peut être réalisée simplement en mettant la surface de silicium en contact avec une solution contenant la molécule de fonctionnalisation. Dans certains cas, la formation de monocouches peut être contrôlée par la température, par l'électrochimie ou par la photochimie [100, 101].

Dans tous les cas, les molécules constituant les SAM comprennent (FIGURE 4.9) :

- une extrémité qui a une forte affinité pour la surface (Si oxydé dans notre cas) ;
- des chaînes alkyles ou aromatiques qui jouent un rôle crucial dans la structuration interne de la monocouche sur la surface (des interactions de Van der Waals entre les chaînes alcanes par exemple) ;
- un ou des groupements qui définissent la fonctionnalité chimique de la surface tels qu'ils sont présentés dans la FIGURE 4.9.

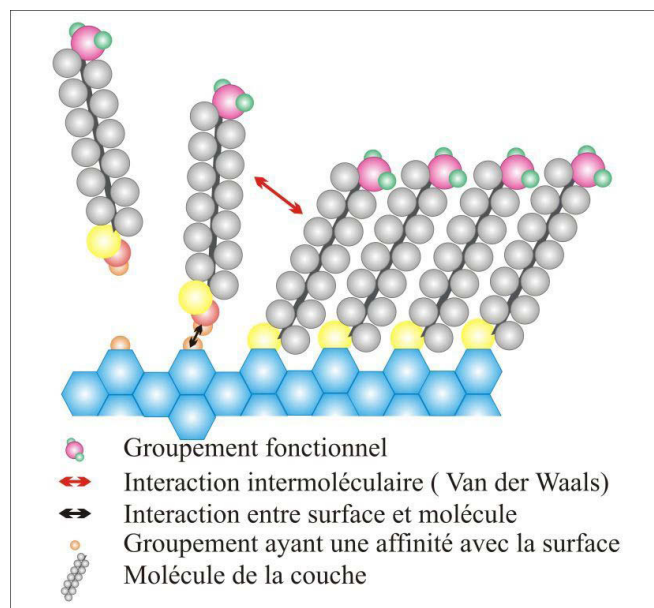


FIGURE 4.9 – Schéma de construction d'une monocouche auto-assemblée.

Dans la majorité de la littérature scientifique sur les SAM [102], les assemblages moléculaires sur les surfaces sont décrits d'une manière imagée et très simple comme celles de la FIGURE 4.9. Ces représentations ont leurs forces et leurs faiblesses. En effet, elles donnent une image idéalisée de ce à quoi la construction de la surface pourrait ressembler. Elles montrent généralement des ensembles ordonnés sur des surfaces planes. De toute évidence, la surface ne peut pas être complètement plane à l'échelle atomique [103]. Elle contient des défauts qui perturbent l'assemblage parfait d'une monocouche. Les molécules formant ces monocouches ne peuvent pas toutes s'aligner sur la surface avec exactement la même orientation, formant ainsi des zones légèrement différentes [104]. Enfin, inévitablement, toute image montre la monocouche comme une entité statique, mais en réalité les molécules changent de position sous l'effet de l'agitation thermique.

L'utilisation de SAM est intéressante dans la mesure où l'on peut construire des couches auto-assemblées avec une densité de molécules spécifiques en surface bien définie. Elle permet aussi d'incorporer avec précision plus d'un type de molécule, créant ainsi des surfaces multifonctionnelles.

4.2.2 Fonctionnalisation des surfaces de silicium

Les monocouches à base d'organosilanes sur le dioxyde de silicium et d'autres surfaces hydroxylées constituent le système d'auto-assemblage le plus courant. En 1980, Sagiv [105] publie un article concernant la réaction de chloro- et d'alcoxy-silanes avec des surfaces à terminaison hydroxyle de substrats oxydés pour former des couches autoassemblées. Ulman fut un précurseur pour étudier les assemblages moléculaires formés par adsorption de molécules actives sur une surface solide [106]. De manière générale, la surface est activée avant l'auto-assemblage pour maximiser le nombre de groupements silanols à la surface [107]. Les organosilanes se greffent par la création de liaisons Si-O-Si entre les groupements Si-OH présents à la surface de silicium oxydé

et les molécules de silane [106] (FIGURE 4.22). La molécule de silane comporte à une extrémité un groupement fonctionnel (R) qui permet l'accrochage ultérieur des nanoparticules métalliques.

Les substrats de silicium étant favorables à la fixation de groupements hydroxyles, les silanes sont les candidats idéaux dans notre cas. Les silanes utilisés sont de type $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_n\text{-R}$.

Le groupement fonctionnel (R) permet la fixation des nanoparticules à la surface de silicium. Sachant que l'or forme de manière covalente des liaisons avec l'atome de soufre, il est intéressant de greffer des silanes thiolés ($\text{R}=\text{SH}$) sur les surfaces de silicium pour y immobiliser les nanoparticules métalliques [70, 83, 108, 109].

Un autre groupement d'accrochage couramment utilisé dans la littérature est le groupement amine ($\text{R}=\text{NH}_2$) [70, 83, 108, 109, 110, 111, 112, 113]. En effet, les colloïdes métalliques stabilisés par les molécules de citrate présentent une charge négative, tandis que les groupes amines peuvent être chargés positivement. Dans ce cas, l'affinité spécifique découle des fortes attractions électrostatiques entre les nanocolloïdes métalliques entourés de citrate chargés négativement et les groupes amine chargés positivement (FIGURE 4.10).

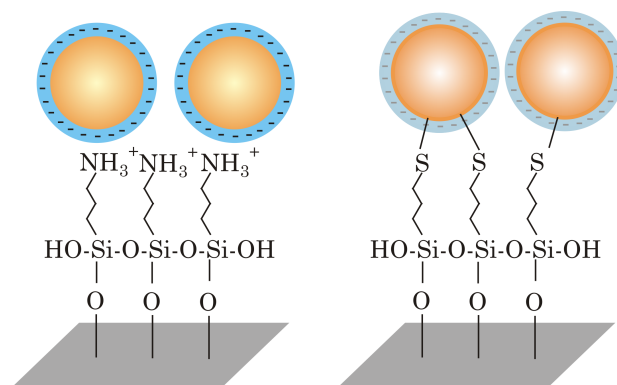


FIGURE 4.10 – Représentation schématique des greffages possibles des nanoparticules : interaction électrostatique (gauche) et liaison S-Au (droite).

4.2.3 Préparation des surfaces

Cette étape consiste à nettoyer la surface du substrat pour supprimer toute trace organique qui pourrait polluer chimiquement l'échantillon et perturber la formation de la SAM (silanisation) sur ce dernier. Il est donc important de commencer par enlever les poussières ou traces de doigts qui peuvent se déposer sur les substrats de silicium ou de verre lors de leur stockage ou de leur découpe. On commence par les découper en échantillons carré de 1,5 cm de côté. Cette dimension minimale est imposée pour la spectrophotométrie UV-visible. Une fois cette découpe réalisée, on les nettoie à l'acétone puis à l'éthanol dans un bain à ultrasons. Ensuite, pour enlever les traces organiques, ils sont nettoyés et activés avec une solution de piranha (mélange d'un tiers d'eau oxygénée (40% minimum en concentration) et de deux tiers d'acide sulfurique (pureté de 99%)). Ce mélange détruit par hydrolyse acide toute trace organique encore présente. La solution piranha facilite l'hydroxylation de la surface lorsque le substrat est ensuite plongé dans

l'eau, avec l'apparition de liaisons Si-O-H. Sans cette préparation, l'étape suivante de silanisation serait impossible, comme mentionné dans la section 4.2.2.

4.3 Silanisation et greffage des nanoparticules

L'objectif est de fixer les AuNPs sur des substrats de silicium. Pour cela, il est nécessaire d'y greffer des molécules ayant une affinité avec l'or ; nous utilisons ici le (3-aminopropyl)triéthoxysilane (APTES) et l'acide mercaptoundécanoïque (MUA) schématisés à la FIGURE 4.11.

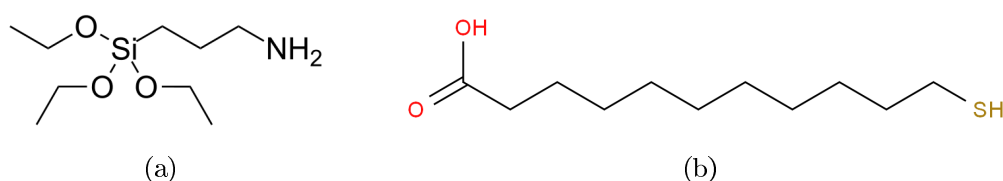


FIGURE 4.11 – Formules topologiques du (a) (3-aminopropyl)triéthoxysilane et (b) de l'acide mercaptoundécanoïque.

Le fonctionnalisation a lieu en trempant le substrat (verre ou silicium) dans l'APTES dilué dans un solvant. Nous avons choisi dans le cadre de cette thèse deux voies et méthodes différentes. Dans le cadre de notre collaboration avec Souhir Boujday et Maroua Ben Haddada, un solvant anhydre a été utilisé, le toluène. En parallèle à cette collaboration, j'ai également étudié et optimisé un protocole plus simple à mettre en œuvre d'un point de vue matériel (pas besoin de montage à reflux, d'étuve) et dont la durée de réalisation est plus courte (environ 2 h au lieu de 27 h). Dans ce cas, j'ai utilisé du méthanol comme solvant.

4.3.1 Utilisation d'un solvant anhydre

Ce protocole a été développé et mis en place par Maroua Ben Haddada du LRS [70]. Le toluène est choisi comme solvant pour sa très bonne anhydricité. En effet, si le greffage de l'APTES se faisait en présence d'eau, les molécules s'agrégeraient et formeraient un dépôt multicouche sur le silicium.

4.3.1.1 Greffage de l'APTES : fonctionnalisation amine

L'objectif est ici de greffer les molécules d'APTES sur les surfaces de silicium lavées. On suit pour cela le protocole suivant : on prépare une solution d'APTES diluée dans le toluène anhydre à raison de 0,58 mL d'APTES pour 50 mL. On y plonge les substrats de silicium et on porte le tout à ébullition pendant 24 h sous reflux. Après ces 24 h, on laisse refroidir avant de plonger les substrats dans un bain de toluène à ultrasons pendant 10 min. On les sèche ensuite sous flux d'azote puis on les met à l'étuve pendant 2 h afin d'éliminer les dernières traces d'eau.

4.3.1.2 Activation du MUA : fonctionnalisation thiol

Étant donné l'affinité électrostatique du groupement amine ($-\text{NH}_2$) de l'APTES avec les AuNP, nous pourrions nous contenter de la fonctionnalisation précédemment réalisée. Néanmoins, les groupements thiol ($-\text{SH}$) offrent la possibilité de fixer les AuNPs par liaison covalente. Dans le but de comparer ces deux méthodes, nous choisissons d'activer le MUA sur une partie des substrats greffés APTES.

Ceci s'opère chimiquement par la formation d'une fonction amide ($-\text{NH}-\text{C}=\text{O}$) entre le groupement amine ($-\text{NH}_2$) de l'APTES, déjà greffé, et le groupement acide carboxylique ($-\text{COOH}$) du MUA.

La réactivité de cette réaction chimique n'est pas totale et pour les conditions expérimentales détaillées, on obtient le greffage du MUA pour 24 % des molécules qui composent la couche préliminaire d'APTES [70]. On a alors une couche mixte composée à la fois d'APTES et d'APTES/MUA avec un rapport de 76/24 des terminaisons amide/sulfure.

Le protocole d'activation du MUA est le suivant.

On prépare une solution de 5 mL (solvant éthanol) pour des concentrations en solutés de :

- 10 mM de MUA
- 12 mM de N-(3-diméthylaminopropyl)-N'-éthylcarbodiimide hydrochloride (EDC)
- 12 mM de N-hydroxysuccinimide (NHS).

On agite pendant 1h30 sur un plateau à agitation orbitale ou linéaire. On y plonge les substrats choisis en laissant sous agitation pendant 2 h. On lave ensuite les substrats, ainsi greffés en APTES-MUA, à l'éthanol, avant de les sécher sous flux d'azote.

4.3.1.3 Greffage des nanoparticules

Le greffage des nanoparticules se fait à température ambiante (T_{Au}) en immergeant les substrats fonctionnalisés dans la solution colloïdale pour une durée de 1 ou 2 heures (t_{Au}) dans un bain à ultrasons, dans lequel on ajoute de la glace pour contrôler la température.

4.3.2 Utilisation d'un solvant alternatif : le méthanol

L'utilisation du toluène impose des conditions de travail drastiques car il est classifié CMR (cancérigène, mutagène, reprotoxique). La législation française demande alors de substituer ce solvant par un autre, si possible. De nombreux protocoles utilisent l'éthanol comme solvant [110, 111, 114] tandis que la première procédure réalisant ce type de fonctionnalisation [83] utilise du méthanol. Nous avons choisi ce dernier afin de limiter le nombre de groupements CH_2 présents qui pourraient ajouter des contributions parasites dans les mesures de spectroscopie SFG.

Le substrat est immergé durant le temps t dans une solution d'APTES à X% (voir TABLE 4.2) en volume dans du méthanol à une température T. Il est ensuite rincé au méthanol à quatre reprises durant une minute dans un bain à ultrasons afin de supprimer d'éventuelles multicouches. Les substrats fonctionnalisés sont alors séchés sous flux d'azote avant de réaliser l'étape de greffage. On les trempe comme précédemment pendant t_{Au} à la température T_{Au} , on rince à l'eau ultrapure et on sèche sous flux d'azote.

La stabilité et la reproductibilité de la couche réalisée dépendent des conditions expérimentales comme la concentration (X), le temps (t), la température (T) et d'autres paramètres plus difficiles à maîtriser comme les possibles pollutions chimiques des béchers et les conditions hygrométriques de la salle. Il est donc plutôt difficile de contrôler de manière très précise la couche réalisée. Cette étape est critique puisque qu'elle conditionne le greffage des nanoparticules. J'ai donc regardé l'influence de certains paramètres sur le greffage des nanoparticules plutôt que d'essayer de contrôler un protocole chimique complexe dont la réactivité finale reste encore difficile à comprendre. La silanisation peut avoir lieu en milieu organique (toluène ou isopropyl) et en solvant polaire (éthanol et méthanol) tout en obtenant de bons résultats concernant l'immobilisation des nanoparticules d'or.

Pour cette étude, en vue de simplifier la caractérisation optique des dépôts (chapitre 3), j'ai utilisé le verre comme substrat.

4.4 Optimisation du protocole en solvant méthanol

4.4.1 Étude préliminaire : influence de la température de la solution colloïdale

Il paraît assez logique de considérer que, lorsque le temps de trempage augmente, la quantité de nanoparticules sur l'échantillon augmente également. Cette étude sera réalisée dans la section 4.4.4 après détermination des autres paramètres. J'ai souhaité d'abord étudier l'influence de la température (T_{Au}) de la solution colloïdale d'or sur le dépôt pour un temps t_{Au} d'une heure. La concentration en APTES est de 10%, le temps t de 1 h et la température T de 23 °C.

Dans la TABLE 4.1, les différentes températures T_{Au} utilisées sont indiquées.




Echantillon	I	II	III
T_{Au} (° C)	15	23	37
photographies			

TABLE 4.1 – Photographies des échantillons obtenus en fonction de la température T_{Au} de la solution colloïdale.

En caractérisant les échantillons par mesures optiques (FIGURE 4.12), on observe que, lorsque la température augmente, la résonance plasmon est fortement décalée vers le rouge et l'échantillon devient bleu. Cela est dû au fait que les nanoparticules d'or s'agrègent sur la surface en formant des paquets. Puisque nous souhaitons conserver les propriétés optiques de nanoparticules isolées, nous réaliserons les dépôts à froid, soit à 15 °C (dans le réfrigérateur) pour les dépôts futurs.

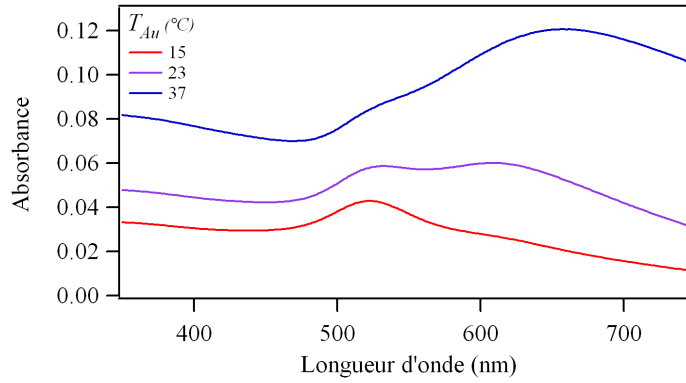


FIGURE 4.12 – Spectres UV-visible en transmission des échantillons de la Table 4.1 en fonction de T_{Au} .

Ayant établi un protocole standard par comparaison avec la littérature [83, 110, 111, 114] et discussion avec le Dr. Olivier Pluchery de l'Institut des Nano-Sciences de Paris (INSP) de l'Université Pierre et Marie Curie (UPMC), résumé dans la TABLE 4.2, nous allons désormais modifier les autres paramètres par rapport à ce protocole standard (utilisé dans le chapitre 3) pour améliorer la reproductibilité du dépôt.

X	t	T	t_{Au}	T_{Au}
10%	1h30	20 ° C	1h	15 ° C

TABLE 4.2 – Conditions standards pour la réalisation des échantillons.

L'étude décrite ci-après a été réalisée durant le stage d'IUT d'Ibrahima Deme que j'ai co-encadré durant trois mois. Afin d'étudier la reproductibilité et de pouvoir établir un comportement caractéristique pour chaque variation de paramètre, nous avons réalisé quatre échantillons identiques par expérience. Statistiquement, deux à trois échantillons possèdent la même réponse UV-visible dans une série de quatre avec notre protocole. Nous avons sélectionné un de ces spectres pour comparer les différences lors de la variation des paramètres.

4.4.2 Effet de la concentration

Dans un premier temps, nous avons fait varier la concentration en APTES en maintenant tous les autres paramètres constants (TABLE 4.2). Nous avons choisi quatre concentrations : 1%, 5%, 10%, 20%.

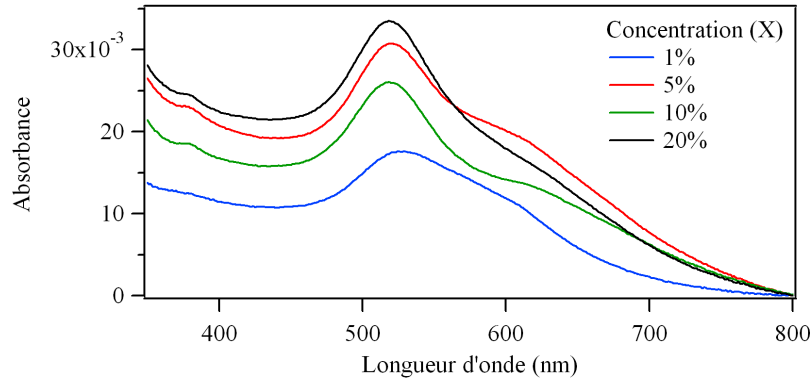


FIGURE 4.13 – Spectres UV-visible en transmission en incidence normale en fonction de la concentration d'APTES.

Grâce aux spectres UV-visible obtenus FIGURE 4.13, nous pouvons déduire les taux d'agrégats (\mathfrak{T}_a , FIGURE 4.14) et les intensités plasmoniques (\mathfrak{I}_p , FIGURE 4.14). Ces grandeurs quantitatives nous permettent de conclure que la concentration de 1% n'est pas suffisante pour les utilisations futures : il y a trop peu de nanoparticules. De plus, les trois autres concentrations donnent des réponses plasmoniques à 520 nm du même ordre de grandeur et sont donc comparables d'un point de vue intensité plasmonique. D'un point de vue reproductibilité, la concentration de 5% est optimale. Par la suite, nous travaillerons avec $X=5\%$ qui reste un bon compromis entre taux d'agrégats et intensité plasmonique et permet de limiter la quantité d'APTES utilisée pour les nombreux tests.

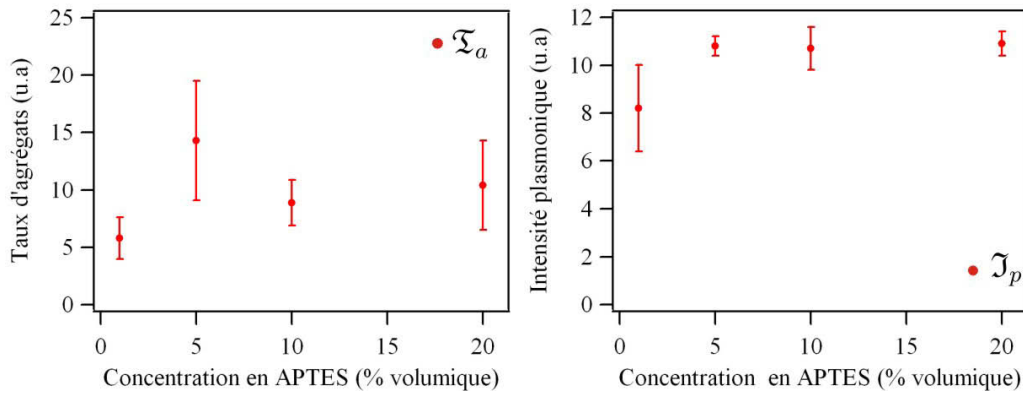


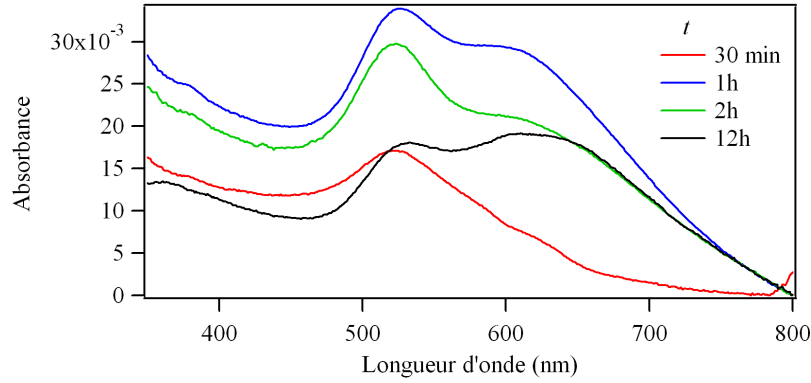
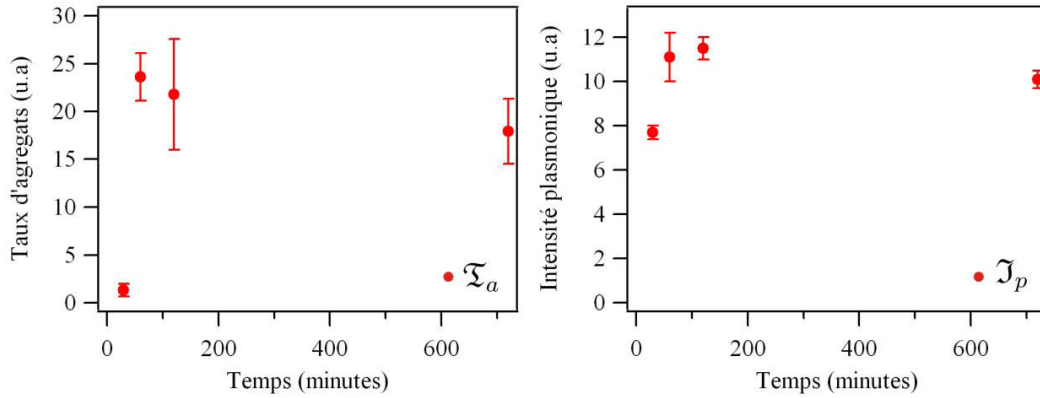
FIGURE 4.14 – Taux d'agrégats \mathfrak{T}_a et intensité plasmonique \mathfrak{I}_p obtenus pour les différentes concentrations en APTES (X).

4.4.3 Effet du temps de silanisation

Dans un second temps, nous avons fait varier le temps d'immersion du substrat dans la solution d'APTES, tous les autres paramètres étant constants (TABLE 4.3). Nous avons choisi quatre temps : $t=30$ min, 1 h, 2 h, 12 h.

X	t	T	t_{Au}	T_{Au}
5%	variable	20 ° C	1h	15 ° C

TABLE 4.3 – Conditions utilisées pour la réalisation des échantillons.


 FIGURE 4.15 – Spectres UV-visible en transmission en incidence normale des échantillons en fonction du temps de trempage dans l'APTES (t).

 FIGURE 4.16 – Évolution du taux d'agrégats (\mathfrak{T}_a) et de l'intensité plasmonique (\mathfrak{I}_p) en fonction du temps de trempage dans l'APTES (t).

Les spectres UV-visible obtenus FIGURE 4.15 permettent de déduire que la durée de 30 minutes n'est pas suffisante et qu'une immersion de 12 h est trop longue car la réponse plasmonique des nanoparticules agrégées devient prédominante. Pour les temps de 1 h et 2 h, les spectres sont similaires. Nous pouvons en déduire que nous pouvons travailler avec un temps d'immersion compris entre 1 h et 2 h sans avoir de modifications notables, cela nous permet d'avoir un peu de souplesse dans le protocole. Par la suite, t vaudra donc environ $1h30 \pm 30$ min. Il est à noter que les grandeurs \mathfrak{I}_p et \mathfrak{T}_a ne permettent pas de mettre en évidence la prédominance de la réponse à 625 nm pour une fonctionnalisation de 12 h. Il faut à la fois les données quantitatives et l'allure

des spectres UV-visible pour conclure. En effet, le taux d'agrégats pour un temps de 12 h est plus faible que pour les durées de 1 et 2 h, alors que les courbes UV-visible nous permettent de voir que la réponse des agrégats est plus importante.

4.4.4 Effet du temps de greffage

Dans un troisième temps, nous avons fait varier le temps d'immersion dans la solution colloïdale d'or avec tous les autres paramètres constants ($X = 5\%$, $t = 1\text{h}30$, $T = 20^\circ\text{C}$, $T_{Au} = 15^\circ\text{C}$). Nous avons choisi cinq temps : $t_{Au} = 15\text{ min}$, 30 min , 1 h , 2 h , 12 h . Les courbes UV-visible obtenues sont représentées sur la FIGURE 4.17.

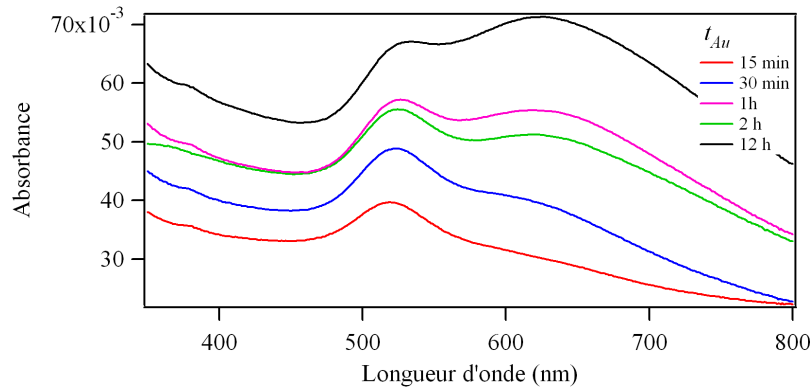


FIGURE 4.17 – Spectres UV-visible en transmission en incidence normale des échantillons en fonction du temps de trempage dans la solution colloïdale (t_{Au}).

Contrairement à ce que l'on pourrait attendre, l'intensité plasmonique \mathfrak{I}_p n'augmente pas significativement avec le temps tandis que le taux d'agrégats \mathfrak{T}_a augmente. Dans le cas présent, j'ai déterminé de manière quantitative ces grandeurs représentées à la FIGURE 4.18 : l'évolution de \mathfrak{T}_a en fonction du temps suit une loi exponentielle du type $A(1 - e^{t/\tau})$ avec un temps τ de l'ordre de 1 h tandis que \mathfrak{I}_p est quasi-constant. Après 30 minutes on a atteint un régime permanent. Nous avons choisi de limiter l'agrégation et de travailler avec un temps plus court, soit 15 minutes.

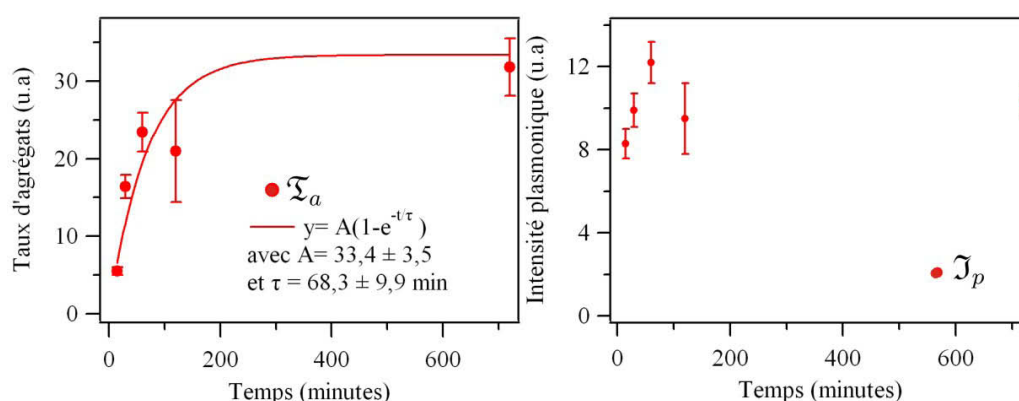


FIGURE 4.18 – Évolution du taux d'agrégats et de l'intensité plasmonique en fonction du temps de trempage dans la solution colloïdale (t_{Au}).

4.4.5 Effet de la température

Les résultats de la FIGURE 4.19 me permettent de conclure que la température de greffage joue un rôle crucial sur le dépôt des nanoparticules. On observe qu'une haute température empêche un dépôt homogène des nanoparticules, ceci est observable avec la très faible intensité de la réponse plasmonique des nanoparticules isolées (520 nm), ce qui vient confirmer l'aggrégation très importante des nanoparticules dans ces conditions. De plus, on remarque aussi que le froid joue un rôle dans le processus de dépôt car l'intensité de la réponse plasmonique est plus faible à 8 °C (environ 9) qu'à 20 °C (environ 11). Comme la basse température ralentit la réaction de silanisation, la couche d'APTES est moins dense et donc plus désordonnée. Il y a alors moins de nanoparticules qui se greffent sur le verre fonctionnalisé avec l'APTES.

A partir de ces différents résultats, on conclut que, plus la température augmente, plus le taux d'agrégats augmente. Et, d'un point de vue cinétique, une température minimale est nécessaire pour que la réaction soit totale pour le temps choisi. Autrement dit, pour une faible concentration comme dans le cas précédent avec le toluène, la température et le temps doivent être ajustés.

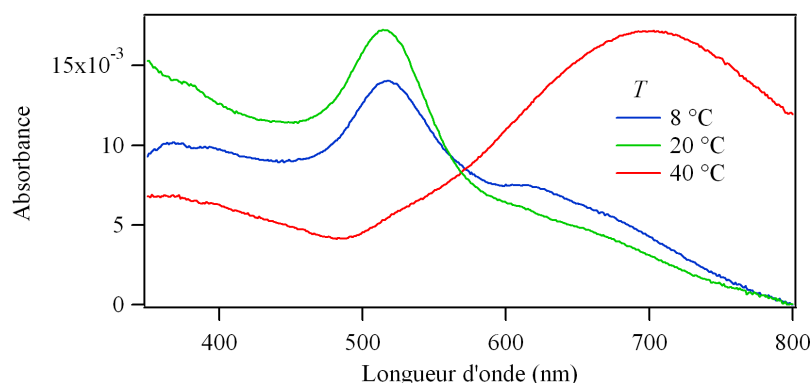


FIGURE 4.19 – Spectres UV-visible en transmission des échantillons en fonction de la température de la solution d'APTES (T).

Après optimisation de mon protocole standard, pour la suite de mes travaux, il est possible de définir les conditions optimales de préparation des échantillons qui seront utilisées dans les études futures lors du greffage de l'APTES en solution méthanol (TABLE 4.4). Dans ces conditions, on a une intensité plasmonique proche de 10 et un faible taux d'agrégats.

X	t	T	t_{au}	T_{au}
5%	1h30	20 ° C	15 min	15 ° C

TABLE 4.4 – Conditions optimales pour la réalisation des échantillons.

4.5 Fonctionnalisation moléculaire

La choix de la molécule de fonctionnalisation qui servira de sonde moléculaire lors de l'étude par spectroscopie SFG est basé sur la condition d'avoir un échantillon d'une durée de vie de plusieurs jours. Pour ce faire, j'ai utilisé une molécule qui présente une liaison covalente avec l'or. De plus, il fallait une molécule qui présente une réponse infrarouge et Raman connues dans la gamme accessible par le laser de table du montage SFG. Ainsi, il était préférable d'utiliser une molécule de la famille des alcane-thiols, présentant un CH_3 terminal et une structure simple et linéaire pour contrôler la structure de l'échantillon (formation possible de SAMS à la surface des nanoparticules grâce aux interactions de Van der Waals, FIGURE 4.9). J'ai donc choisi une molécule présentant une chaîne carbonée suffisamment longue pour éviter les phénomènes de transferts électroniques à la surface des nanoparticules : le dodécane-thiol ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{SH}$, FIGURE 4.20) connu pour former sur l'or des monocouches auto-assemblées denses et stables [106]. Il s'agit de l'étape de fonctionnalisation.



FIGURE 4.20 – Représentation topologique du dodécane-thiol (DDT).

Avant cette étape de thiolation, un temps de repos minimum de 24 heures est nécessaire afin de permettre l'évaporation des micro-gouttes d'eau encore présentes à la surface de l'échantillon après l'étape de greffage des nanoparticules. Sans ce temps de repos, l'immobilisation des nanoparticules est modifiée et l'on forme des structures tri-dimensionnelles : la répartition des nanoparticules n'est plus uniforme (FIGURE 4.21) comme on peut le voir par microscopie AFM (Atomic Force Microscopy).

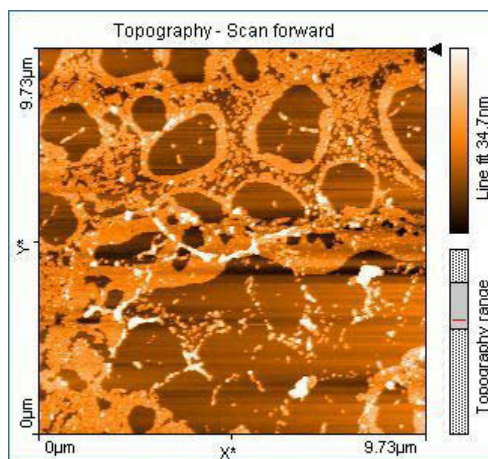


FIGURE 4.21 – Image AFM d'un échantillon obtenu après fonctionnalisation sans l'étape de repos.

Des concentrations de 10^{-2} ou 10^{-3} mol.L $^{-1}$ dans de l'éthanol pour des temps respectifs de de fonctionnalisation 12 ou 24 h ont été utilisées.

Pour information, d'autres chaînes alcanes thiolées ont été utilisées (propanethiol, heptanethiol, octanethiol, octadécane-thiol), ainsi que des cycles aromatiques (thiophénol), afin, d'une part, de voir l'effet de la longueur de la chaîne, et d'autre part de changer de mode de vibration caractéristique.

En résumé, les différentes étapes de mon protocole de synthèse et de préparation d'échantillons nanostructurés avant fonctionnalisation par un thiol établies dans ce chapitre 4 sont représentées à la FIGURE 4.22.

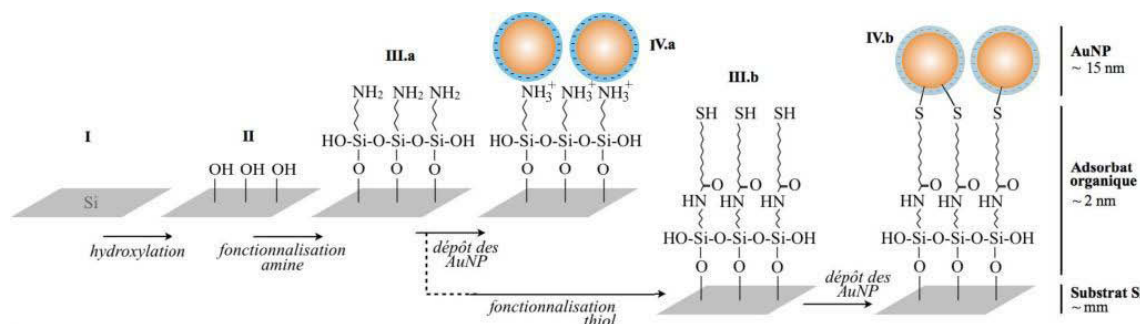


FIGURE 4.22 – Synthèses des étapes du procédé de fixation des AuNPs sur un substrat.

Dans la suite de ce travail, j'étudierai des interfaces de la forme Si/silane/AuNP/molécule, où le silane peut être de l'APTES ou de l'APTES+MUA. Les AuNPs ont un diamètre moyen compris entre 12 et 20 *nm* selon les méthodes de synthèse, et les molécules à leur surface sont soit des résidus de synthèse (citrates), soit des thiols de fonctionnalisation.

Troisième partie

L'esprit des nanoparticules et des spectroscopies vibrationnelles - Caractérisations physico-chimiques des interfaces : résultats expérimentaux

Chapitre 5

Caractérisation chimique des interfaces Si/silanes et Si/silanes/AuNP/molécules

Avant d'étudier les propriétés optiques des interfaces Si/silane/AuNP/molécule et de mettre en évidence le rôle des nanoparticules dans leur réponse optique non linéaire, il est nécessaire de comprendre leurs propriétés vibrationnelles complexes au moyen des techniques de spectroscopie (infrarouge, Raman et SFG) décrites dans le chapitre 2.

Dans un premier temps, après avoir illustré la complexité de la spectroscopie vibrationnelle dans la zone des elongations C-H, je présenterai les informations fournies par les spectroscopies linéaires infrarouge et Raman sur les interfaces et leurs constituants. Dans un second temps, je montrerai que la spectroscopie SFG permet une analyse plus fine et plus complète de la chimie de ces interfaces. Enfin, une fois les contributions des différents constituants aux spectres SFG déterminées, j'appliquerai cette spectroscopie à l'étude de l'efficacité et de la stabilité chimique dans le temps de la fonctionnalisation des nanoparticules par des thiols de différentes natures.

Dans le chapitre 4, j'ai présenté deux protocoles développés pour la réalisation d'une série de 12 échantillons en solvant anhydre (appelée série LRS). La moitié de ces échantillons a subi une activation de la couche moléculaire d'attache des nanoparticules par le MUA. Pour ces deux types d'échantillons, Si/APTES/AuNPs/molécules et Si/MUA/AuNPs/molécules schématisés à la FIGURE 5.1, le temps de greffage des nanoparticules est de 30 ou de 60 minutes (ce qui permet de faire varier la densité en nanoparticules comme détaillé dans la partie 6.1.1). La TABLE 6.1 résume les principales caractéristiques des douze échantillons.

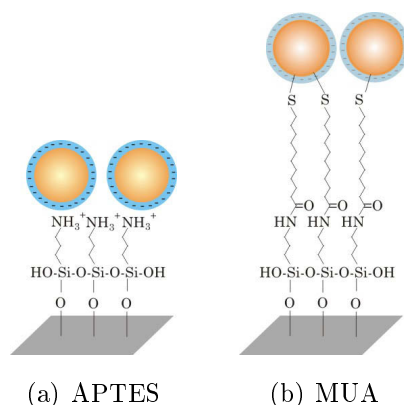


FIGURE 5.1 – Schéma des deux types d'échantillons.

5.1 Introduction

La FIGURE 5.2 illustre la richesse de l'analyse vibrationnelle des spectres SFG des échantillons de la série LRS. Avec et sans fonctionnalisation, cette zone est composée de modes de vibration en interférence avec le fond non résonant, plus ou moins identifiables facilement. Sur les spectres SFG de la FIGURE 5.2, on dénombre entre trois et cinq modes de vibrations visibles, il est donc nécessaire de déterminer avec le plus de finesse possible l'origine et la nature des modes de vibration mesurés. Dans le cas le plus simple où les particules sont fonctionnalisées au dodécane-thiol (FIGURE 5.2a) et toutes les couches bien ordonnées, les vibrations visibles sont connues (voir section 5.1.1.1). Dans les autres cas (FIGURE 5.2b et c), le spectre est un mélange des contributions de chacun des constituants de l'échantillon, c'est à dire des silanes (APTES et MUA), des agents réducteurs utilisés lors de la synthèse des nanoparticules (tri-sodium citrate et acide tannique) ainsi que des molécules de fonctionnalisation (chaîne alcane-thiol ou cycle). Il est donc indispensable de connaître les modes de vibrations provenant de chacun dans la zone d'intérêt : $2800\text{-}3000\text{ cm}^{-1}$. Nous allons voir que ce n'est pas une tâche évidente car la sensibilité atteinte en SFG aux interfaces permet de visualiser plus de modes de vibration que les spectroscopies vibrationnelles classiques.

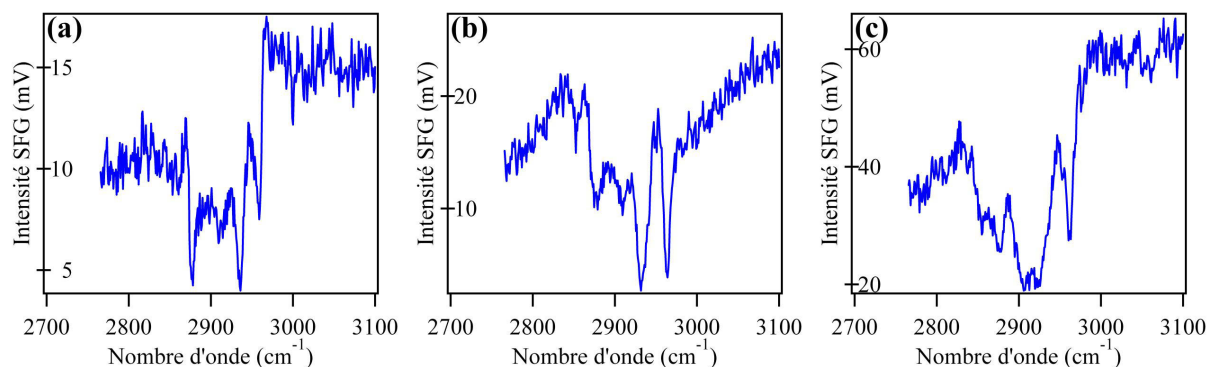


FIGURE 5.2 – Spectres SFG de la série LRS : (a) Si/MUA/AuNPs/DDT (42-8), (b) Si/MUA/AuNPs/propanethiol (42-11) et (c) Si/APTES/AuNPs/citrate (42-3).

5.1.1 Analyse vibrationnelle des constituants

J'ai réalisé des mesures Infrarouge au LCP en utilisant un spectrophotomètre FTIR (Brucker Vertex 70, détecteur MCT 400-4000 cm^{-1}) avec un module ATR (réflexion totale atténuée) ou en transmission. Un spectre est constitué de 300 acquisitions avec une résolution de 1 cm^{-1} . Les mesures Raman ont été réalisées par Maroua Ben Haddada du LRS avec un spectromètre Raman modulaire (HL5R) de Kaiser Optical Systems Inc. (USA) équipé d'une diode laser à haute puissance proche infrarouge à 785 nm (400 mW) couplée par fibre de verre à une sonde holographique (pour les échantillons en solution). La puissance de sortie du laser est de 10 mW. La sonde est placée à peu près à 8 cm du fond de la cuve. Pour chaque spectre, 30 acquisitions de 5 s étaient enregistrées pour améliorer le rapport signal/bruit.

5.1.1.1 Dodécaneethiol (DDT) et thiophénol

Ces deux molécules de fonctionnalisation sont des archétypes dans ce genre d'études, elles ont été beaucoup étudiées dans l'équipe. Le thiophénol se caractérise par une vibration C-H du cycle benzénique vers 3057 cm^{-1} [115]. Dans le cas du DDT greffé sur l'or (TABLE 5.1 et annexe D), en fonction de l'organisation de la couche, on visualisera trois résonances SFG (dus aux trois modes de vibration d'élongation du groupement CH_3 , FIGURE 5.3b) ou cinq (si les CH_2 typiques des chaînes alcanes deviennent visibles). Lorsque les chaînes alcanes sont droites et organisées, la symétrie du système ne donne aucun signal SFG provenant des CH_2 , tandis que lorsque les chaînes alcanes se replient et se désorganisent, on observe des défauts dans ces dernières tels que les modes de vibration des CH_2 deviennent visibles sur les spectres SFG. On peut comparer ce spectre à celui enregistré en réflectance infrarouge (FIGURE 5.3a) sur l'or. On observe deux types de différences : 1) la présence majoritaire des modes de vibration d'élongation des groupements CH_2 d'alcanes en infrarouge, en raison de leur nombre important, qui disparaissent en SFG ; 2) l'apparition d'un mode supplémentaire en SFG (résonance de Fermi) qu'il est impossible de visualiser en infrarouge du fait de la présence majoritaire des modes de vibration d'élongation des groupements CH_2 dans cette zone. A partir de ces mesures expérimentales, il est possible

de tabuler (TABLE 5.3) les modes de vibration d'élongation symétrique et antisymétrique des groupements CH_2 et CH_3 des chaînes alcanes.

Par abus de langage, je parlerai par la suite de vibration C-H anti/symétrique pour désigner le mode de vibration d'élongation anti/symétrique du groupement C-H.

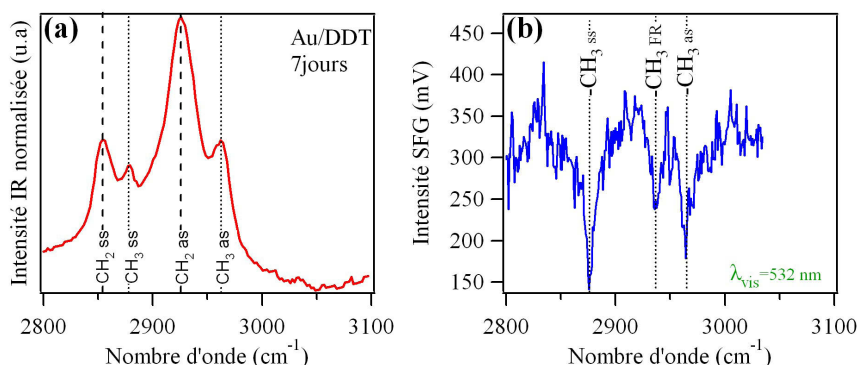


FIGURE 5.3 – Spectres Infrarouge de la molécule de DDT greffée sur de l'or pendant 7 jours (a) et SFG de la molécule de DDT greffée sur de l'or pendant 48h (b).

Fréquence de vibration (cm^{-1})	Mode de vibration
2851	CH_2 , ss
2876	CH_3 , ss
2921	CH_2 , as
2933	CH_3 , FR
2966	CH_3 , as

TABLE 5.1 – Caractéristiques énergétiques des principaux modes de vibrations des chaînes alcanes.

5.1.1.2 APTES et MUA

Le spectre infrarouge de l'APTES est donné sur la FIGURE 5.4. On y retrouve les quatre modes présents sur le dodécane-thiol (même si la vibration CH_2 symétrique est étonnamment faible). La structure de la molécule confirme que les vibrations visibles dans la zone des C-H proviennent, comme pour le dodécane-thiol, des fonctions méthyl et méthylène des chaînes du propyl et des trois groupements ethoxy. Le MUA possède quant à lui uniquement des fonctions CH_2 de chaîne alcane. Lors de l'étude par SFG des échantillons de la série LRS, on s'attend donc d'une part à la disparition des signaux caractéristiques des CH_3 de l'APTES en raison de la condensation des silanes de surface en siloxanes avec élimination du groupement ethoxy, et d'autre part à une disparition des signaux des méthylènes si les couches sont bien ordonnées. Nous verrons par la suite que la réalité n'est pas aussi simple comme nous pouvons l'observer à la FIGURE 5.2 c.

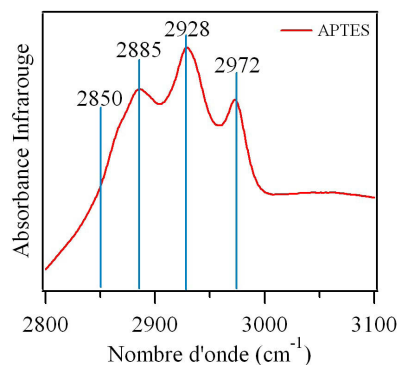


FIGURE 5.4 – Spectres Infrarouge de l'APTES sous forme solide

5.1.1.3 Citrate et acide tannique

Concernant le spectre infrarouge de l'acide tannique présenté sur la FIGURE 5.5a, sans surprise, il se compose principalement de vibrations méthylène. Étant donné sa très faible concentration en solution lors des synthèses de nanoparticules (voir Chapitre 4), sa contribution devrait rester négligeable. Le cas du citrate est plus complexe. Le spectre infrarouge de la molécule sous forme solide est présenté sur la FIGURE 5.5b.

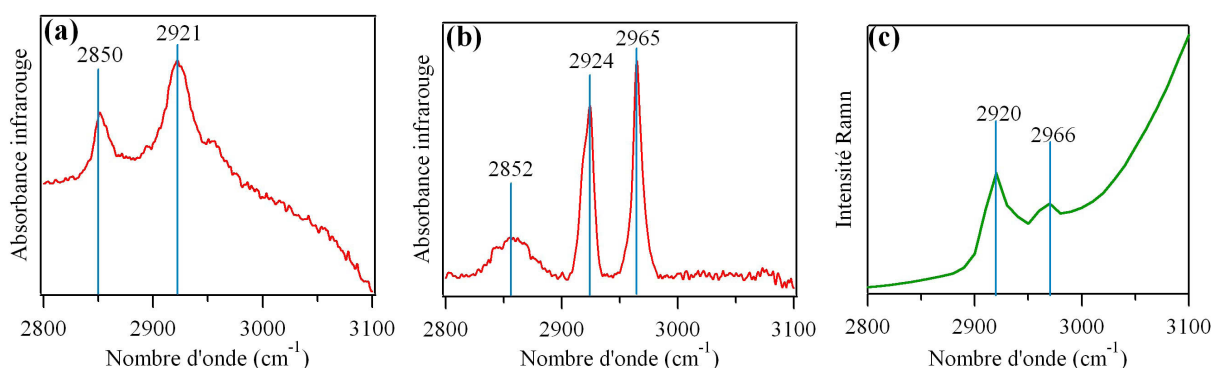


FIGURE 5.5 – Spectres Infrarouges de l'acide tannique à 1% en masse dans de l'eau (a), du citrate sous forme solide (b) ; spectre Raman d'une solution de citrate saturée (c).

Contrairement à ce que l'on pourrait attendre à la vue de la structure moléculaire, on n'observe pas les modes des deux groupements CH_2 identiques à ceux des alcanes. Les modes de vibrations se composent de deux résonances nettes à haute énergie (2924 et 2965 cm^{-1}), et d'un mode plus faible vers 2850 cm^{-1} . L'attribution de ces pics n'est pas évidente. En analyse Raman (FIGURE 5.5c), une solution de citrate saturée présente les deux mêmes pics à haute énergie. Cependant, le spectre infrarouge d'une solution de nanoparticules après synthèse (réalisée sans acide tannique) montre la présence des deux pics à basse énergie attribuables au citrate (FIGURE 5.6).

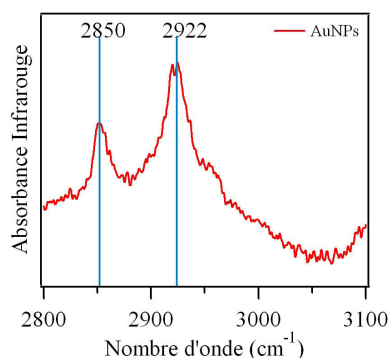


FIGURE 5.6 – Spectre Infrarouge d’une solution colloïdale de AuNPs

Une analyse attentive des spectres des différents sels de citrate dans la librairie du fournisseur Sigma Aldrich montre que les spectres Raman possèdent deux pics (ou ensembles de pics à haute énergie), alors que les spectres infrarouges sont composés des trois pics mentionnés ci-dessus (2850 , 2920 et 2965 cm^{-1}). Pour comprendre l’origine de ces pics, j’ai réalisé une série de spectres infrarouges d’une solution de citrate de concentration molaire (3 g dans 10 mL d’eau) en faisant varier le pH par ajout progressif d’acide sulfurique pur (99% , FIGURE 5.7).

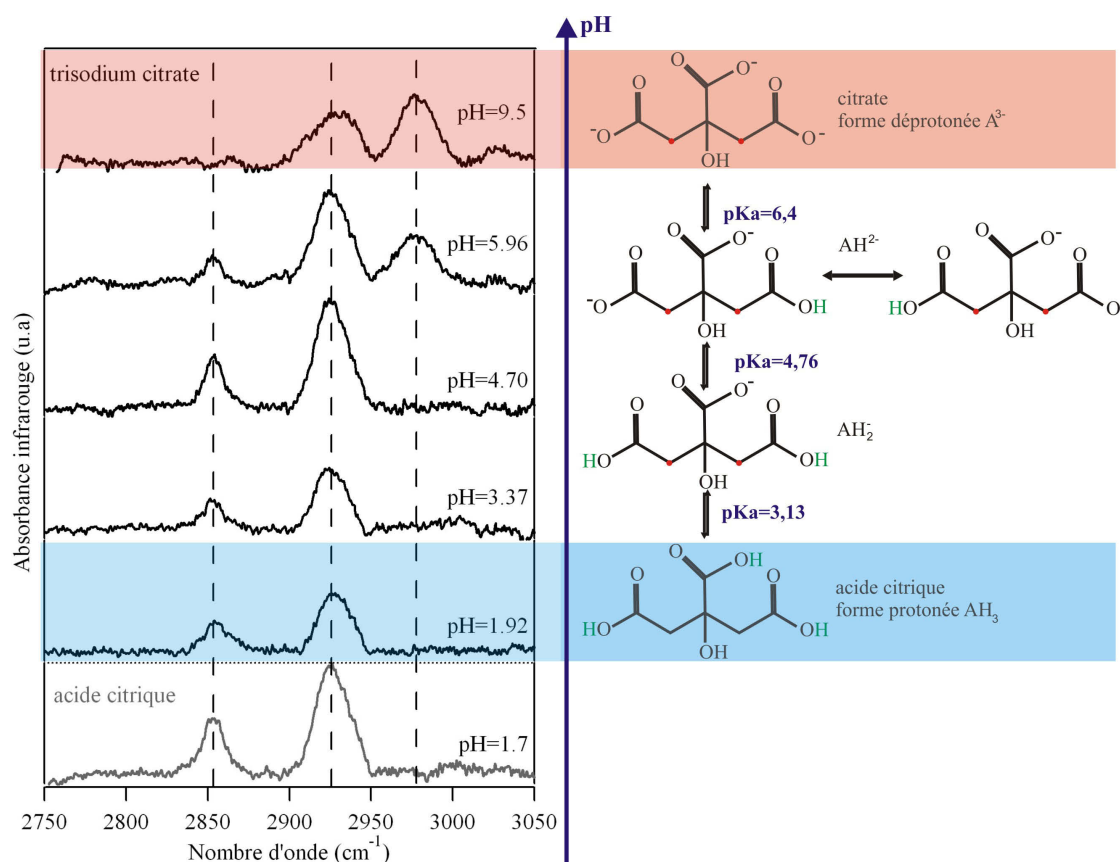
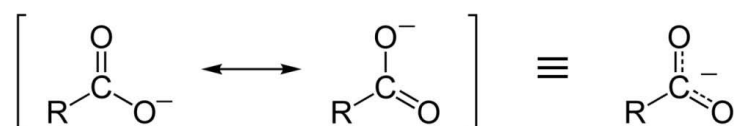


FIGURE 5.7 – Spectres Infrarouges du trisodium citrate en fonction du pH.

Cette expérience permet de comprendre le comportement du couple citrate/acide citrique en solution, ou plus précisément la réponse vibrationnelle des différentes formes du tri-acide. A pH

élevé, donc sous forme totalement déprotonée citrate (avec trois groupements carboxylates), les deux modes de vibration à haute énergie du Raman sont clairement visibles. Leur position est étonnante pour des modes de vibration d'élongation du groupement CH_2 , en particulier pour le mode à haute énergie. Néanmoins, de tels comportements de décalage vers le bleu de modes de vibration de méthylènes ont été observés dans certains acides carboxyliques, en particulier pour la forme déprotonée (ion carboxylate associé à l'acide étudié, forme basique) [116]. Lorsque le pH diminue, le citrate se protone progressivement (les pK_a des trois fonctions acide sont respectivement 6,40 ; 4,76 et 3,14). Cela correspond sur les spectres de vibration à un basculement vers les modes à basse énergie (2850 et 2920 cm^{-1}) et à une disparition du mode à 2975 cm^{-1} . À pH acide, on retrouve les deux modes de vibration du CH_2 habituels des chaînes alcanes. Il est possible d'interpréter ces résultats de façon qualitative : lorsque le citrate est protoné (acide), l'environnement des deux groupements CH_2 ne diffère pas beaucoup de ceux d'une chaîne alcane, malgré la présence des groupements acides. En revanche, suite à la déprotonation (ion carboxylate), la densité électronique est modifiée par délocalisation électronique sur les groupements carboxyliques¹. Cela conduit à une augmentation des fréquences de vibration des groupements CH_2 à proximité par augmentation de la force de la liaison chimique. En infrarouge, lorsque le pH est proche de 6,40 (coexistence des forme AH_3 et AH_2^-) ou sous forme solide (cela revient à ne pas contrôler le pH), on s'attend donc à visualiser les trois modes de vibration, ce qui est le cas pour les spectres expérimentaux (FIGURES 5.5a et 5.7). Le cas du spectre de la solution colloïdale est intéressant (FIGURE 5.5c), on pourrait s'attendre à trouver le citrate sous forme déprotonée (basique), donc des modes de vibrations plutôt à haute énergie. Mais, le pH de cette solution finale est plutôt acide ($\text{pH}=5,6$), ce qui explique la présence majoritaire des vibrations de l'espèce protonée. Il semble qu'en Raman, le pic à 2850 cm^{-1} ne soit jamais visualisé (spectres Aldrich des espèces hydrogénées par exemple), ce qui laisse supposer que son activité Raman est nulle pour des raisons de symétrie. Ces résultats sont synthétisés dans les TABLES 5.1 et 5.2.

1.



Molécule	Fréquence de vibration (cm^{-1})	Mode de vibration
APTES	2851	CH_2 , <i>ss</i>
	2885	CH_3 , <i>ss</i>
	2928	CH_2 , <i>as</i>
	2972	CH_3 , <i>ss</i>
MUA	2850	CH_2 , <i>ss</i>
	2920	CH_2 , <i>as</i>
acide tannique	2850	CH_2 , <i>ss</i>
	2921	CH_2 , <i>as</i>
citrate	2851	CH_2 , déprotoné
	2920	CH_2
	2965-2975	CH_2 , protoné

TABLE 5.2 – Caractéristiques énergétiques des principaux modes de vibrations des différents constituants des échantillons.

5.1.2 Analyse vibrationnelle in situ

Au regard de ce qui précède, il est possible de prédire les signatures vibrationnelles que l'on devrait observer sur des échantillons de type Si/silane/AuNP/citrate. Pour l'APTES, le MUA et l'acide tannique, seules les deux vibrations CH_2 à 2850 et 2920 cm^{-1} sont détectables en infrarouge mais très peu en SFG. En effet, les modes de vibrations des groupements CH_3 de l'APTES ne sont pas attendus car ils réagissent par hydrolyse lors de l'étape de silanisation. De plus, l'APTES et le MUA forment des couches auto-assemblées : on a donc une sous-couche de silane ordonnée et symétrique, la contribution de cette dernière étant donc nulle en SFG. En ce qui concerne l'acide tannique, les faibles proportions utilisées expliquent une faible contribution spectrale.

Pour le citrate, tout dépend de la protonation des molécules résiduelles en surface des nanoparticules. En supposant une charge résiduelle négative afin d'assurer la stabilisation électrostatique des particules, l'état de protonation reste inconnu. Cela signifie que les modes de vibration du citrate sont potentiellement visibles en infrarouge comme en SFG. En effet, contrairement au cas des alcanes, les fonctions CH_2 du citrate sont isolées, il n'y a donc pas d'effet de symétrie entre fonctions adjacentes pouvant entraîner une annulation de leur contribution SFG. Comme les deux modes de basse fréquence du citrate sont communs aux autres CH_2 (APTES, MUA, acide tannique), seul le troisième pic (vers 2970 cm^{-1}) est potentiellement discriminant.

En ce qui concerne la spectroscopie Raman, j'ai vérifié qu'elle est trop peu sensible pour visualiser les vibrations C-H dans une solution de nanoparticules. Pour les échantillons de la série LRS, on s'attend à un effet SERS autour des particules et à une amplification des réponses vibrationnelles. Bien que des modes caractéristiques soient visibles sur les spectres (carbonyles par exemple) de la FIGURE 5.8, la zone des vibrations C-H est bien trop peu résolue pour pouvoir

donner lieu à une analyse fine.

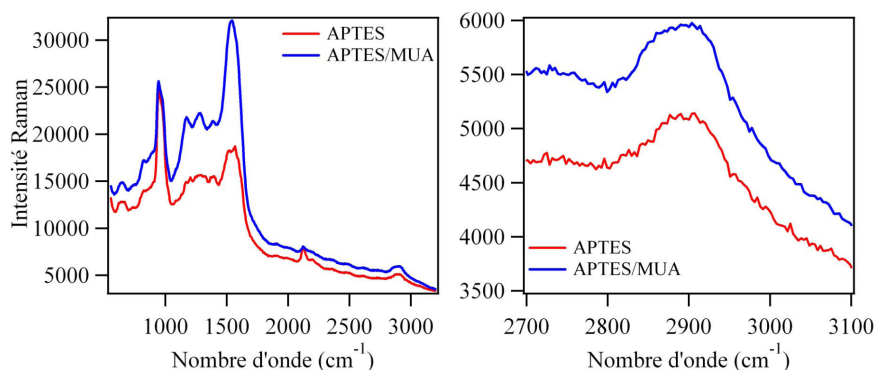


FIGURE 5.8 – Spectre Raman des échantillons 42-6 et 42-12.

J'ai donc dans un premier temps réalisé des spectres infrarouges (en réflexion totale avec un module ATR) de deux échantillons Si/APTES/AuNPs/citrate (42-6) et Si/MUA/AuNPs/citrate (42-12) en différents points de leur surface (FIGURE 5.9). Il apparaît que le calcul de l'absorbance par division par un spectre de référence de silicium entraîne des problèmes de reproductibilité. La ligne de base est très accidentée, et il est difficile de faire ressortir les pics du spectre. Néanmoins, il apparaît clairement que seuls trois modes de vibrations sont visibles comme attendu. Cependant, comme ces modes apparaissent soit comme des pics, soit comme des creux, il n'est pas possible de conclure sur la provenance de ces modes de vibrations. Il est possible qu'il s'agisse de pollution chimique de la référence ou de l'air sec utilisé : il contient parfois de l'huile composée principalement d'hydrocarbures et donc de groupements méthyles et méthylènes.

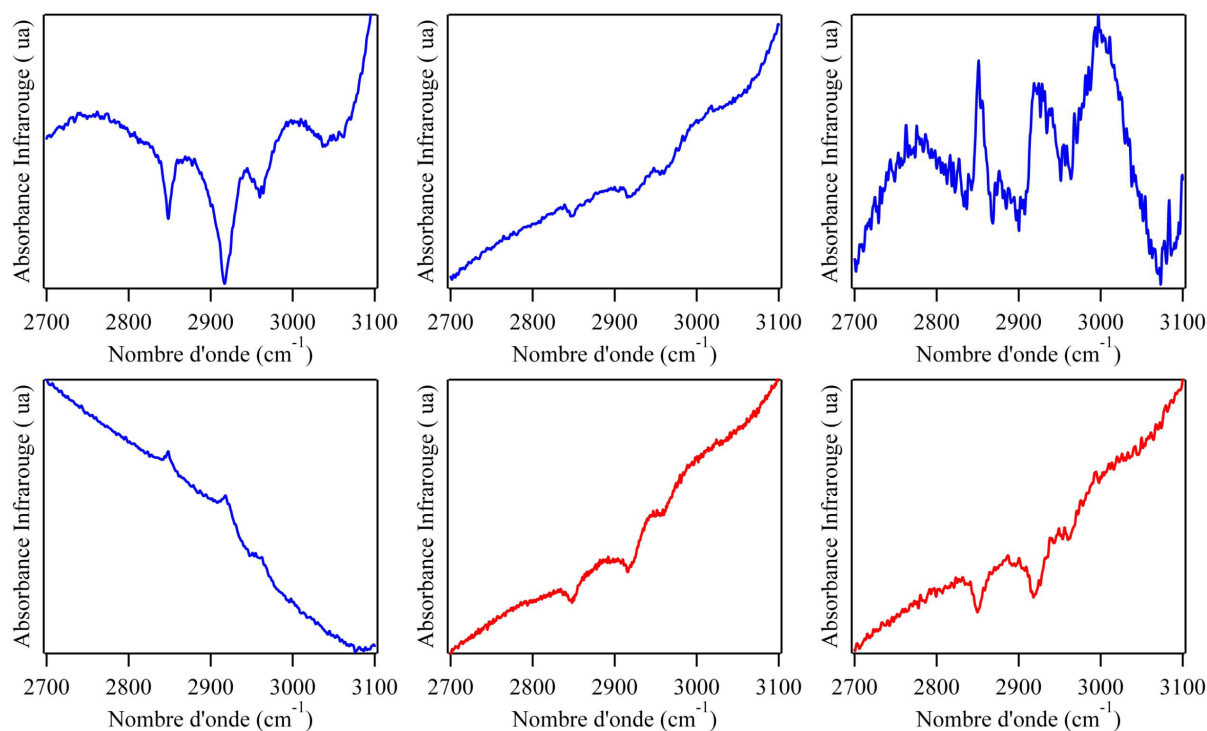


FIGURE 5.9 – Spectres Infrarouge des échantillons 42-6 (rouge) et 42-12 (bleu) analysés à différents endroits de la surface.

Suite à l'impossibilité de conclure sur l'origine des modes de vibration observés, j'ai tenté de mesurer les spectres infrarouges des échantillons à différentes étapes de fabrication : après silanisation par l'APTES, après dépôt des particules et après fonctionnalisation par le dodécane-thiol (FIGURE 5.10). Il est à noter que les deux derniers spectres proviennent du même échantillon contrairement au premier. On peut noter que les trois spectres sont globalement identiques. Les difficultés expérimentales évoquées précédemment et la faiblesse des signaux mesurés incitent à la plus grande prudence quant à l'interprétation de ce résultat. Néanmoins, il semble bien que le mode à 2965 cm^{-1} est déjà présent lors de la fonctionnalisation par l'APTES, il paraît donc difficile de l'imputer au seul citrate. On remarque que l'échantillon fonctionnalisé au DDT ne montre aucun signe de vibration symétrique du CH_3 terminal (vers 2880 cm^{-1}). Ceci peut s'expliquer par le fait qu'il n'y a qu'un seul groupement CH_3 par chaîne, minoritaire devant les nombreux modes CH_2 de l'échantillon. L'explication la plus plausible reste le manque de sensibilité de l'appareil de mesure, avec très peu de matière d'une part et des pollutions chimiques (air sec, propreté de la référence) d'autre part.

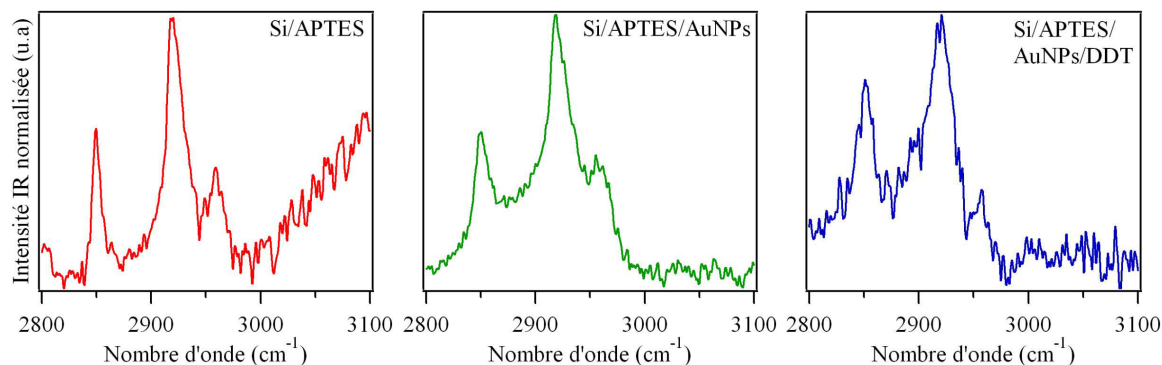


FIGURE 5.10 – Spectres Infrarouge des différentes étapes de la préparation des échantillons.

La spectroscopie infrarouge peine à faire la part des choses entre les contributions des différents constituants. Avant de voir comment la SFG peut nous aider à discriminer les différents signaux, une analyse bibliographique de la spectroscopie vibrationnelle des silanes peut déjà permettre d’y voir plus clair.

5.1.3 Éléments bibliographiques

La littérature sur la spectroscopie vibrationnelle des films de silanes est abondante, elle se concentre en général sur la région de l’empreinte digitale, en-dessous de 2000 cm^{-1} . La région des vibrations C-H est bien documentée dans l’article de Y. Chabal de 2008 [117]. On peut constater que, dans la plupart des films d’APTES étudiés sur silice, on mesure un signal clair venant des CH_3 . La vibration antisymétrique est dominante et le pic symétrique très peu visible, ce qui correspond à nos mesures. Les auteurs en concluent donc que la réaction de silanisation est loin d’être totale, et que de nombreux groupements éthoxy n’ayant pas réagi demeurent sur la surface. Ceci est confirmé en SFG dans un article de J. Kim [118] où une signature spécifique des CH_3 est observée sur des films de quartz. Dans cette étude, il est toutefois surprenant de constater que seuls les pics symétriques et de Fermi sont observés, sans aucune trace du CH_3 antisymétrique. Une conclusion reste analogue pour cette étude [118], la réactivité des groupes éthoxy de l’APTES n’est pas totale.

En conclusion, il apparaît donc que la situation n’est pas aussi limpide que l’on pouvait le croire. Aux signaux propres du citrate viennent se superposer des vibrations des méthyles et méthylènes des chaînes alcanes, en particulier de l’APTES. Il semble donc difficile de démêler les spectres infrarouges sans une analyse plus poussée que je propose de mener par spectroscopie SFG.

5.2 Étude des interfaces Si/silane/AuNP/citrate par SFG

Rappelons ici que le but de ce travail est d'étudier l'influence de la longueur d'onde visible en présence de nanoparticules d'or sur la réponse optique non linéaire de leurs molécules de fonctionnalisation. Cela fait maintenant de nombreuses années que l'équipe étudie ce type d'échantillons, et jamais l'analyse des spectres SFG n'a été significativement perturbée par des signaux venant des silanes ou du citrate. Même si la zone des CH_2 et des CH_3 a rarement été au cœur des spectres enregistrés au cours de ces travaux antérieurs [115, 119, 120], aucun signal parasite n'est venu perturber les spectres. On peut donc en déduire en première approximation que les signaux des molécules sondes sont bien plus intenses et masquent ceux de la sous-couche (la FIGURE 5.2a semble confirmer ce point). De plus, le citrate (en interaction électrostatique) est en principe déplacé de la surface des nanoparticules lors de la fonctionnalisation par les thiols avec formation d'une liaison covalente S-Au.

Je commence néanmoins par une analyse détaillée des signaux des silanes et du citrate, ce qui permettra par la suite de valider, ou non, l'approximation précédente, en particulier en fonction de la molécule de fonctionnalisation utilisée. J'ai donc enregistré un spectre SFG de référence sur deux échantillons de la série LRS après l'étape d'adsorption des nanoparticules (42-6 pour l'APTES et 42-12 pour l'APTES/MUA). J'ai alors choisi les deux interfaces déjà étudiées en infrarouge et en Raman (FIGURES 5.9 et 5.8), ce qui permet une comparaison directe des spectres. Les spectres SFG (FIGURE 5.11) serviront de blanc pour la suite de l'étude, après fonctionnalisation. Comme ils ont été enregistrés dans des conditions expérimentales différentes, j'ai choisi de les normaliser à 1 afin de mieux pouvoir les comparer en m'affranchissant des variations de puissance des faisceaux lumineux incidents et des différences d'intensité SFG dues à des densités de surface différentes en nanoparticules (FIGURE 5.11). Le choix de ne pas travailler directement sur des interfaces avant adsorption des particules est motivé par deux raisons : d'une part, la présence des particules exalte les signaux SFG, qui deviennent mieux définis, donc plus facilement mesurables et exploitables (voir l'exemple de la FIGURE 5.14 par la suite) ; d'autre part, comme je le démontre également plus loin, je peux tirer parti de la variation de la longueur d'onde visible et donc des évolutions de la figure d'interférence entre les signaux SFG non résonant et résonant pour faire ressortir l'ensemble des pics du bruit, de manière à les identifier de façon précise.

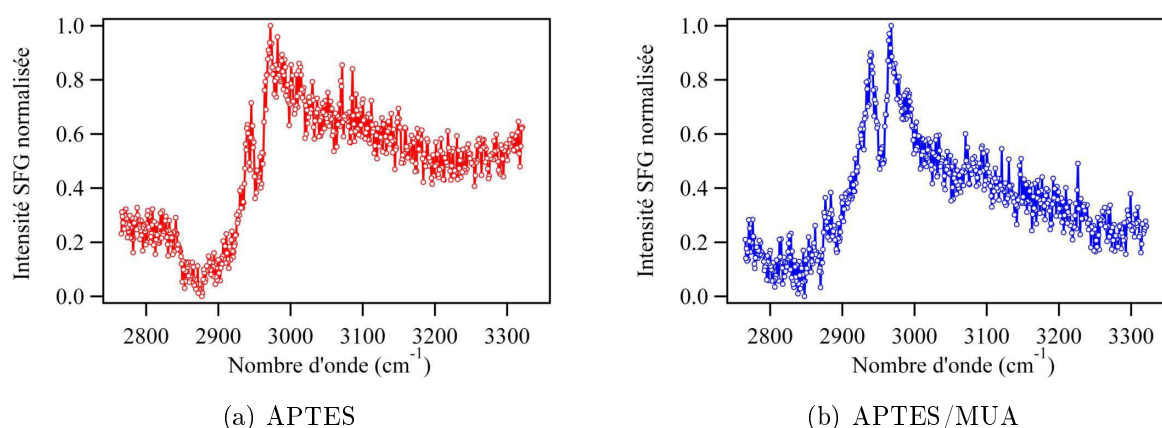


FIGURE 5.11 – Spectres SFG des échantillons (a) 42-6 et (b) 42-12 pour une longueur d'onde visible incidente de 670 nm.

Sur les spectres SFG de la FIGURE 5.11, on observe plusieurs vibrations. Les deux plus intenses et les mieux définies se situent vers 2935 et 2965 cm^{-1} . En ce qui concerne l'état de l'art à ce sujet, des spectres SFG ont été réalisés pour des SAMS de thiols [115, 121, 122, 123]. Pour les silanes, l'étude se fait en général par greffage sur du silicium ou du quartz, le but étant de contrôler l'ordre et la croissance des couches organiques par mesures des vibrations d'élongation C-H en ciblant plus particulièrement les modes de vibration du CH_3 des alkylsilanes [124, 125, 126, 127, 128, 129, 130]. Les aminosilanes utilisés ici ont l'avantage de permettre l'attache électrostatique des AuNPs. Ce type de silane est également étudié par SFG sous forme de films purs [118] ou mixtes [131]. D'autres pics peu visibles semblent exister entre 2850 et 2900 cm^{-1} .

Grâce aux résultats détaillés dans la première moitié de ce chapitre, il est possible d'envisager deux origines pour ces pics principaux : le citrate ou les groupements méthyles de l'APTES. Le citrate présente deux modes de vibration dans cette zone lorsqu'il est majoritairement déprotoné. L'absence d'un troisième pic intense vers 2850 cm^{-1} pourrait dans ce cas s'expliquer par l'inactivité de ce mode en Raman, ou par la déprotonation totale du citrate. Cependant, il subsiste toujours un décalage d'une dizaine de nombres d'onde entre le pic SFG (2935 cm^{-1}) et celui observé en Raman et en infrarouge (2922 cm^{-1}). Ce décalage pourrait être dû à l'imprécision de localisation des résonances en SFG, en raison de l'interférence avec le non résonant, ou à un effet de l'adsorption du citrate à la surface des nanoparticules, entraînant un décalage de ce mode. L'autre interprétation directe des deux pics principaux se trouve dans la fonction méthyle, caractérisée comme nous l'avons vu en SFG par trois pics vers 2880, 2935 et 2975 cm^{-1} . Là encore des décalages subsistent, et l'absence du mode de vibration symétrique pose problème. Afin de trancher entre ces deux possibilités, j'ai fonctionnalisé un échantillon (42-3) avec une autre molécule, le thiophénol (FIGURE 5.12) qui ne présente pas de mode de vibration dans la zone des CH_2 et CH_3 , mais dans la zone des C-H de cycle vers 3070 cm^{-1} (FIGURE 5.13). La fonctionnalisation par un thiol tend à supprimer le citrate présent (liaison électrostatique) au profit des liaisons covalentes S-Au (comme expliqué au chapitre 4).

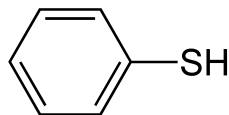
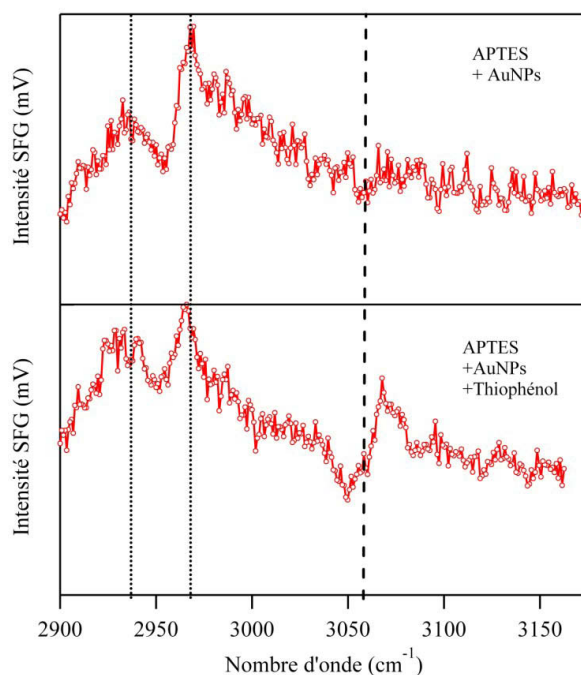


FIGURE 5.12 – Schéma topologique de la molécule de thiophénol.

FIGURE 5.13 – Spectres SFG d'un échantillon (42-3) avec et sans thiophénol ($\lambda_{vis}=620$ nm).

En comparant les spectres SFG obtenus pour une longueur d'onde visible de 620 nm avant et après fonctionnalisation au thiophénol, on observe tout d'abord que celle-ci a fonctionné car le mode de vibration du cycle vers 3057 cm^{-1} est observé. Malgré tout, on observe toujours les deux modes de vibrations à 2935 et 2965 cm^{-1} . De plus, la fonctionnalisation modifie peu l'allure du spectre obtenu dans zone $2800\text{--}3000\text{ cm}^{-1}$. Même s'il a été montré récemment [132] que la fonctionnalisation par un thiol n'est pas totale et qu'une partie des citrates reste à la surface des particules, ces résultats plaident en faveur d'une attribution de ces pics aux groupements méthyles des fonctions éthoxy de l'APTES. Pour confirmer cette hypothèse, j'ai réalisé un échantillon avec uniquement une couche d'APTES : Si/APTES. Dans ce cas, j'ai utilisé le protocole chimique en solvant méthanol. Sur le spectre SFG obtenu (FIGURE 5.14), on observe toujours les mêmes modes de vibration que précédemment alors qu'il n'y a aucune trace de citrate. Ceci confirme avec certitude qu'ils proviennent de l'APTES uniquement. Ces expériences permettent de confirmer, indépendamment des travaux précédents, qu'une partie des CH_3 n'a pas réagi lors de l'hydrolyse. Comme le mode symétrique du CH_3 reste très faible [121], il est également possible de déterminer l'orientation préférentielle de la vibration en tirant parti du fort indice de réfraction du silicium

qui favorise les composantes de $\chi^{(2)}$ perpendiculaires au plan du substrat : les CH_3 observés sont en majorité parallèles à la surface de silicium. Il est possible de déterminer précisément l'orientation de ce groupement en calculant le ratio des elongations antisymétriques des CH_2 et des CH_3 . Toutefois, comme l'intensité des CH_2 antisymétriques est très faible, seule une indication qualitative peut être donnée.

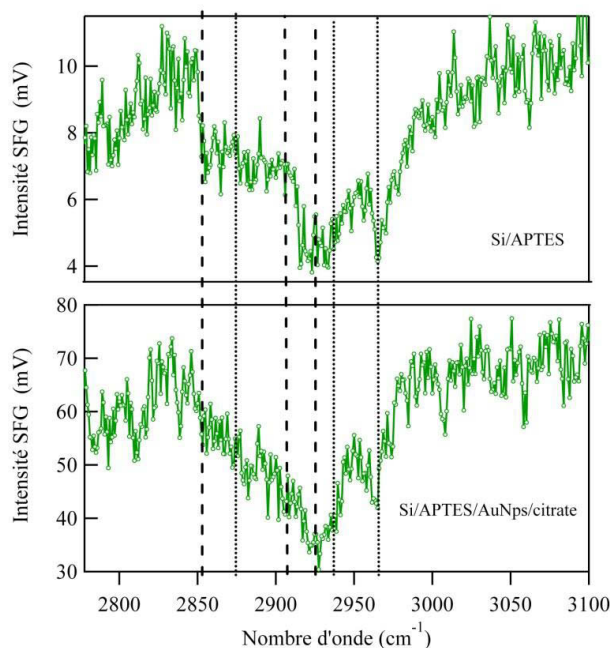


FIGURE 5.14 – Spectres SFG d'un échantillon Si/APTES et d'un échantillon Si/APTES/AuNPs/citrate ($\lambda_{vis}=532$ nm).

En comparant le spectre obtenu pour Si/APTES avec un échantillon comportant des nanoparticules (FIGURE 5.14), nous observons également que l'intensité globale augmente malgré un changement de protocole pour l'étape de silanisation. L'organisation de la couche d'APTES semble identique et la présence des nanoparticules exalte la réponse SFG. Ceci est la première preuve d'un effet des nanoparticules sur un signal SFG vibrationnel issu de leur voisinage immédiat.

J'ai donc mis à profit la présence des nanoparticules pour étudier de manière exhaustive la sous-couche composée d'APTES. En faisant varier la longueur d'onde visible incidente, l'allure des spectres change et il est alors possible de distinguer tous les modes de vibrations (FIGURE 5.15). En plus de la comparaison des différents spectres SFG obtenus dans le cadre de cette thèse (spectres SFG du DDT, FIGURE 5.3b sur l'or plan ou sur les nanoparticules), j'ai utilisé les tables de la littérature pour déterminer les vibrations classiques [133, 134] et la vibration du X- CH_2 lié à un hétéro-atome [135, 136] (TABLE 5.3).

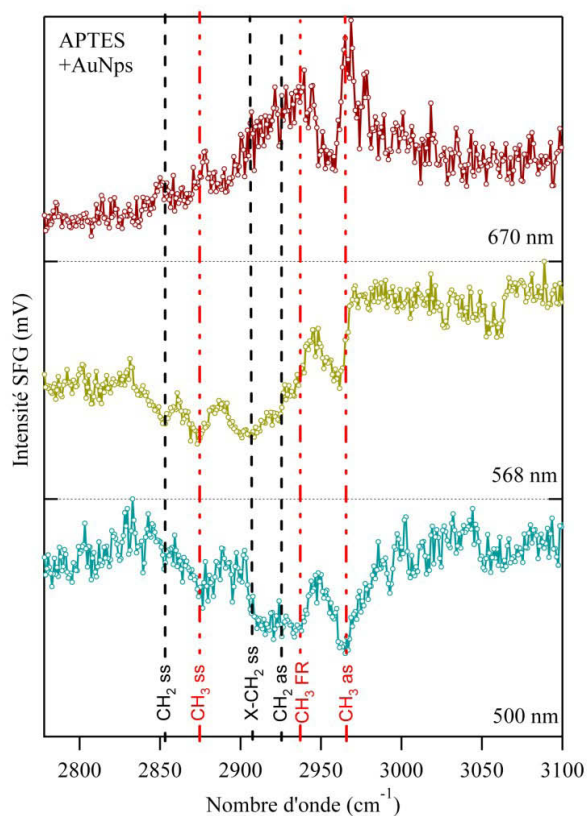


FIGURE 5.15 – Spectres SFG d'un échantillon Si/APTES/AuNPs pour trois longueurs d'onde visibles.

Les modes de vibration d'élongation des groupements CH_3 symétrique et CH_2 (symétrique et antisymétrique) sont clairement visibles sur le spectre enregistré à la longueur d'onde de 568 nm.

Fréquence de vibration (cm^{-1})	Mode de vibration
2851	CH_2 , <i>ss</i>
2876	CH_3 , <i>ss</i>
2900	X-CH_2 , <i>ss</i>
2921	CH_2 , <i>as</i>
2933	CH_3 , <i>FR</i>
2966	CH_3 , <i>as</i>

TABLE 5.3 – Attribution des vibrations SFG pour les interfaces Si/APTES et Si/APTES/AuNPs, avec *ss* pour élongation symétrique, *as* pour élongation antisymétrique et *FR* pour résonance de Fermi.

En résumé, l'organisation de la sous-couche d'APTES, contrairement à ce que l'on attendait en contrôlant le protocole chimique, est très imparfaite : la présence des modes de vibration

CH₃ (et CH₂) va perturber la réponse optique non linéaire SFG en interagissant avec celle des molécules de fonctionnalisation (FIGURE 5.16).

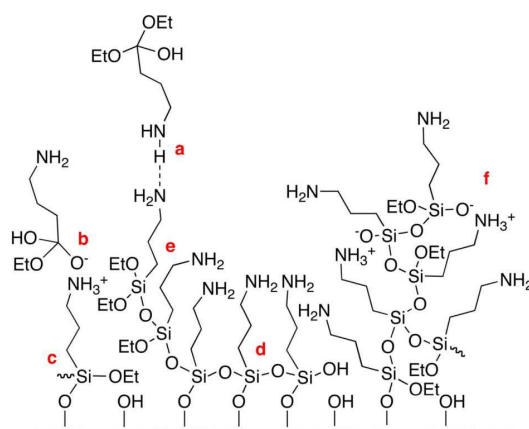


FIGURE 5.16 – Représentation schématique d’une couche d’APTES d’après [137]

De prime abord, il est évident que cette mise en évidence de la complexité chimique des résultats futurs est une déception et aurait pu remettre en cause une partie du travail réalisé jusqu’à maintenant. Néanmoins, cette étude approfondie et exhaustive a permis de comprendre la chimie complète des échantillons, étape nécessaire dans la décomposition en étapes de la réalisation des interfaces Si/silane/AuNPs/molécules [138]. Nous verrons que ce résultat aura son importance par la suite. L’étape suivante consiste à étudier les effets de la fonctionnalisation des nanoparticules d’or par rapport aux spectres SFG de référence obtenues jusqu’ici afin d’en extraire l’information utile à la compréhension de l’amplification optique du signal SFG détaillée dans le chapitre 7.

5.3 Effet de la fonctionnalisation

Pour un échantillon présentant une forte densité en nanoparticules (42-5), il est possible pour deux longueurs d’onde visibles différentes (532 et 610 nm, FIGURE 5.17) de comparer les spectres avant et après fonctionnalisation au dodécane-thiol (DDT, 12h, 10^{-2} mol.L⁻¹).

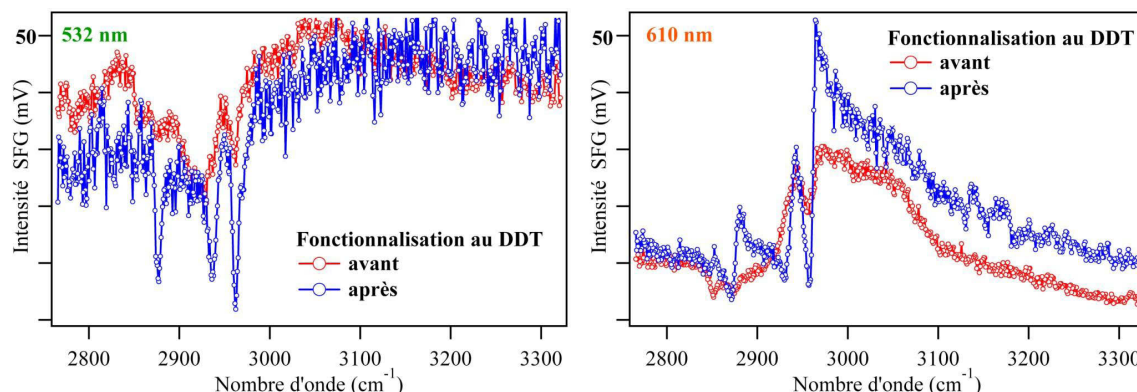


FIGURE 5.17 – Spectres SFG obtenus avant (rouge) et après (bleu) fonctionnalisation au dodécane-thiol (DDT) pour des longueurs d’onde visible incidentes de 532 nm (gauche) et 610 nm (droite).

Pour chaque longueur d’onde visible, l’allure globale des spectres reste identique : on a des creux à 532 nm et des pics à 610 nm.

On remarque sur cette série de quatre spectres SFG que :

- les vibrations observées lors de la caractérisation de la sous-couche sont déjà présentes avant fonctionnalisation ;
- après fonctionnalisation, les trois modes de vibration caractéristiques des CH_3 (2876 , 2935 et 2965 cm^{-1}) sont présents, plus intenses et très bien définis.

Ces observations prouvent que la fonctionnalisation a bien eu lieu et qu’elle modifie la structure chimique des échantillons. Ainsi, la sous-couche de silane ne semble pas visible en regardant uniquement les spectres obtenus après fonctionnalisation. Dans le cas présent, en comparant les spectres obtenus avant et après fonctionnalisation, il semble évident au contraire qu’elle joue un rôle non négligeable : les intensités moyennes obtenues avant et après fonctionnalisation sont du même ordre de grandeur. J’ai observé sur plusieurs échantillons que la balance entre signaux de silane et signaux du DDT dépend de nombreux facteurs : organisation et composition de la couche d’APTES (qui définit l’intensité des signaux correspondants), densité et agrégation en nanoparticules (qui contrôle l’amplification de la SFG), efficacité de la fonctionnalisation (qui détermine l’intensité SFG des modes de vibration des CH_3). De plus, en mesurant des spectres SFG à plusieurs longueurs d’onde visible après fonctionnalisation (FIGURE 5.18), on remarque que les lignes de base ne sont pas constantes lors de la mesure. Cette ligne de base provient à priori de la contribution des nanoparticules et ne varie pas dans l’infrarouge. Il semble logique de conclure qu’une autre contribution chimique est présente et interfère avec la contribution des nanoparticules. Il est possible de mettre en évidence l’évolution de l’allure des lignes de base en ajustant ces dernières par la somme d’un terme constant et d’une vibration vers 2955 cm^{-1} très large (environ 45 cm^{-1}) (courbes en noir sur la FIGURE 5.18). Le caractère réel ou fictif de cette contribution est difficile à estimer, d’autant qu’il est possible que les spectres soient également perturbés par une contribution large des groupements O-H (de l’eau résiduelle ou des acides carboxyliques) entre 3000 et 3400 cm^{-1} [127].

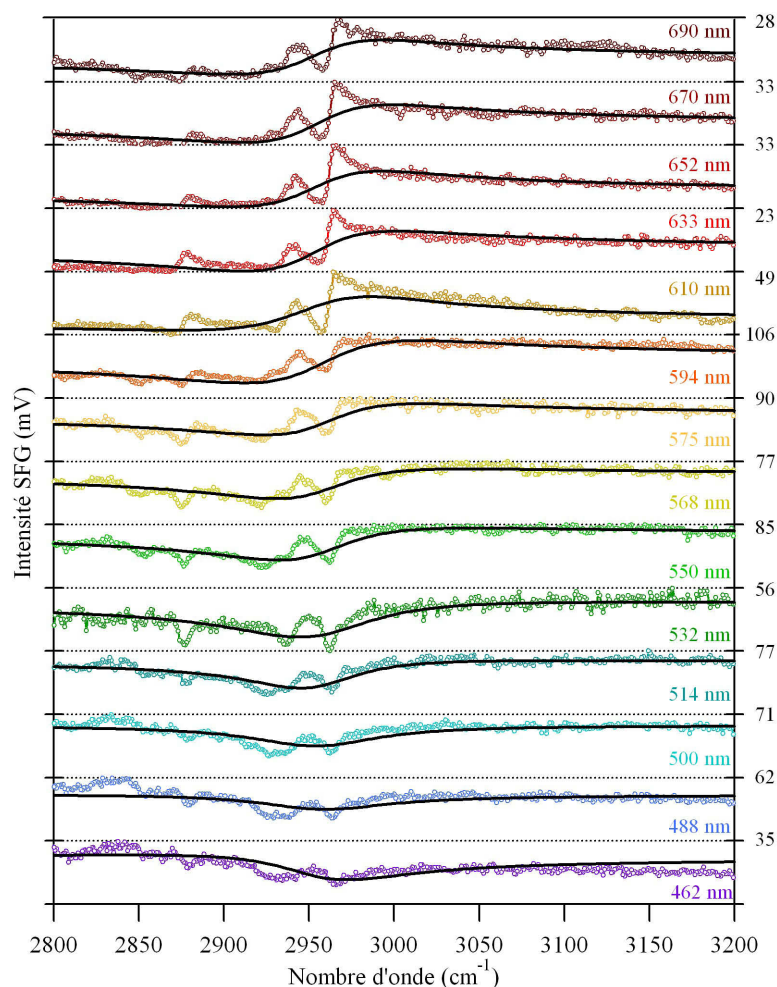


FIGURE 5.18 – Spectres SFG obtenus après fonctionnalisation au dodécane-thiol (DDT, 14h, 10^{-2} M) à différentes longueurs d'onde visible incidentes et ajustement par une résonance (courbes noires) centrée à 2955 cm^{-1} .

Pour d'autres échantillons fonctionnalisés durant un temps plus long (24 h au lieu de 12) et une concentration plus faible (10^{-3} M au lieu de 10^{-2}), l'évolution des lignes de base est différente, comme on peut l'observer sur la FIGURE 5.19.

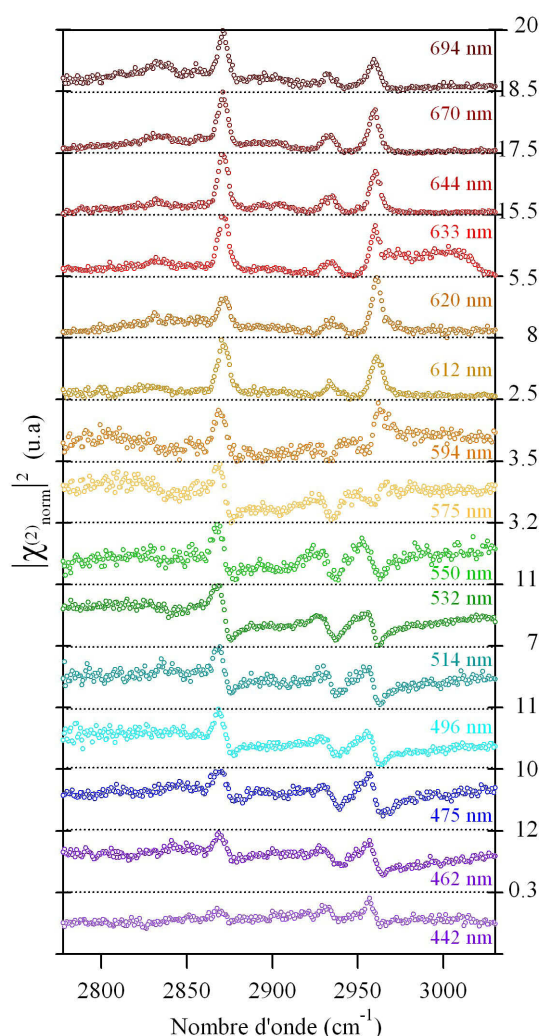


FIGURE 5.19 – Spectres SFG obtenus après fonctionnalisation au dodécane-thiol (DDT, 24h, 10^{-3} M) pour différentes longueurs d’onde visible incidentes pour un échantillon du type Si/APTES/AuNPs/DDT agrégé réalisé en solvant méthanol (juin 2013, stage d’Aldric Revel).

Au vu de ces différentes mesures et observations, nous avons mis en évidence grâce à la spectroscopie en optique non linéaire par génération de fréquence somme que la fonctionnalisation n’est pas toujours complète en fonction des conditions expérimentales de préparation des échantillons : la large vibration observée dans certains cas pourrait provenir de la présence de citrate résiduel. L’évolution de l’allure des lignes de base reste du même type lorsque les nanoparticules ne sont pas fonctionnalisées (FIGURE 5.20). Des traces d’eau en surface de l’échantillon pourraient également perturber la ligne de base de nos mesures. En effet, l’eau liquide se caractérise par une résonance très large vers 3200 cm^{-1} avec une queue démarrant en dessous de 3000 cm^{-1} [127, 139].

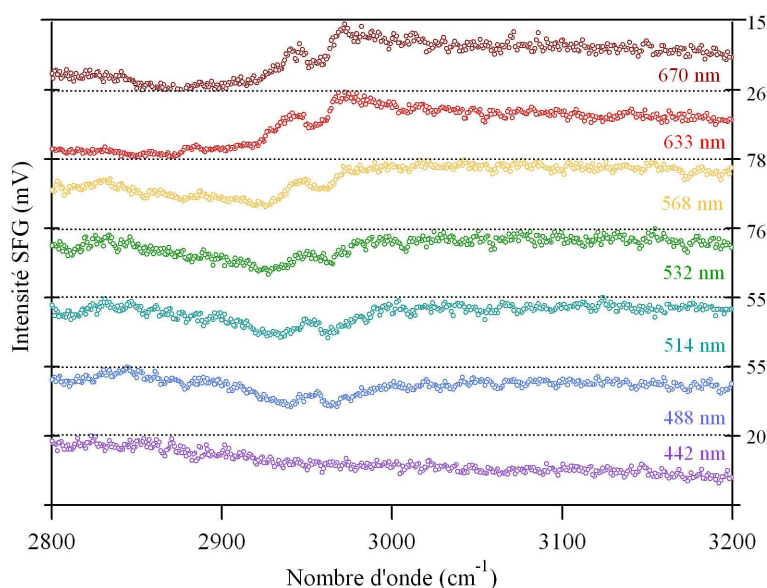


FIGURE 5.20 – Spectres SFG obtenus sans fonctionnalisation à différentes longueurs d'onde visible incidentes pour un échantillon type Si/APTES/AuNPs.

Pour conclure, on peut résumer, pour la fonctionnalisation par le DDT :

- les signaux du DDT sont clairement visibles et attribuables ;
- la contribution du silane n'est pas négligeable devant celle du DDT même si elle n'empêche pas l'analyse chimique des modes de vibrations de celui-ci ;
- des signaux parasites additionnels viennent perturber la ligne de base et donc compliquer l'analyse et la modélisation des spectres.

5.4 Effet de la longueur de chaîne

Compte tenu de l'efficacité de la fonctionnalisation avec le nombre d'atomes de carbone formant la chaîne alcane du thiol [106], la longueur de la chaîne devrait changer l'allure des spectres SFG (forme, position, intensités des vibrations).

J'ai donc réalisé l'étude de l'effet de la longueur de chaîne ($\text{SH}-(\text{CH}_2)_n-\text{CH}_3$), en fonctionnalisant dans les mêmes conditions expérimentales (12h, $10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$) différents échantillons (densité en nanoparticules différentes) avec du propanethiol ($n=2$), de l'heptanethiol ($n=6$), de l'octanethiol ($n=7$), du dodécaneethiol ($n=11$) et de l'octadécaneethiol ($n=17$).

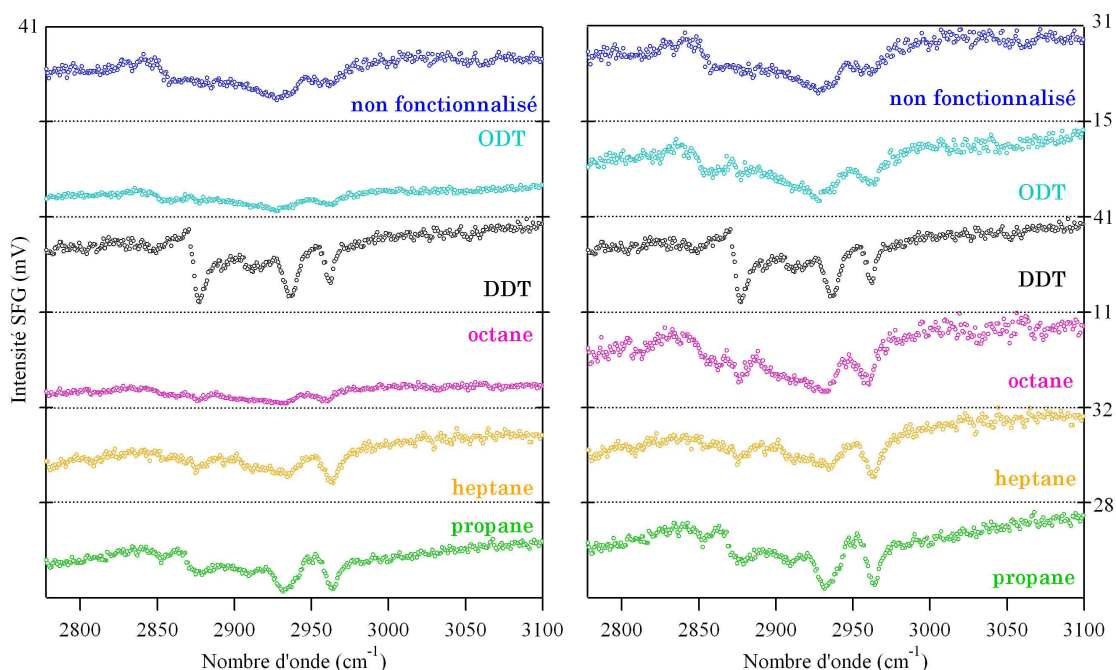


FIGURE 5.21 – Spectres SFG obtenus après fonctionnalisation pour une longueur d’onde visible incidente de 532nm (à gauche échelle commune, à droite échelle ajustée au spectre expérimental).

Les intensités obtenues dépendent à la fois de la réussite de la fonctionnalisation, de la contribution et de la densité des nanoparticules. Pour faire abstraction de ces effets, il faut comparer les allures relatives et non les intensités globales. La fonctionnalisation à l’octadécane-thiol (ODT) ne semble pas avoir eu lieu car le spectre ressemble à celui d’une surface non fonctionnalisée (FIGURES 5.14, 5.15 et 5.20). De plus, les vibrations observées sont assez larges, l’organisation ne semble pas être au rendez-vous dans ce cas. Une explication plausible vient de la mise en solution de l’ODT sous forme solide dans l’éthanol qui semble ne pas avoir fonctionné.

Pour les trois échantillons fonctionnalisés au dodécane-thiol (DDT), on observe les trois modes de vibration attendus, de manière assez intense et prédominante. Par ailleurs, le mode vers 2870 cm^{-1} d’élongation symétrique du CH_3 est plus intense que les deux autres : on a, a priori, une couche moléculaire organisée à la surface des nanoparticules.

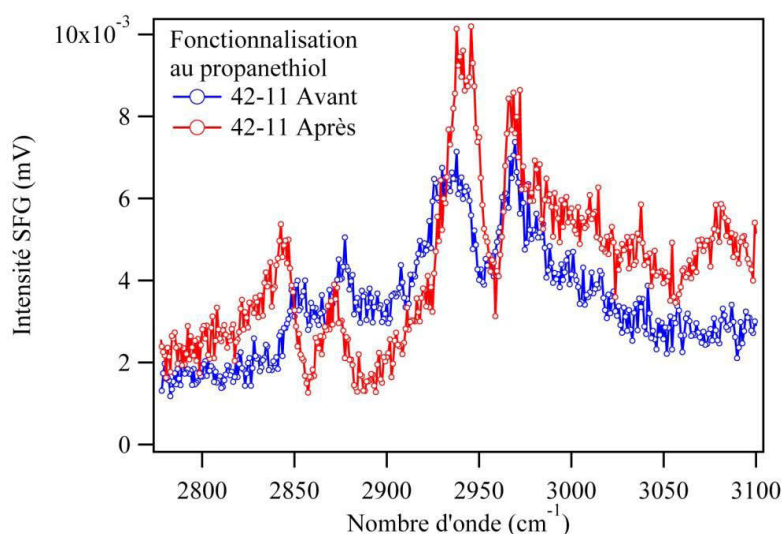


FIGURE 5.22 – Spectres SFG à longueur d’onde visible de 670 nm avant et après fonctionnalisation au propanethiol.

En ce qui concerne les fonctionnalisations à l’octanethiol, l’heptanethiol et le propanethiol, on observe un mode de vibration du CH_3 antisymétrique assez fin, et les modes de vibration des CH_2 , notamment vers 2850 cm^{-1} , qui restent assez facilement visibles contrairement au DDT. La fonctionnalisation a bien lieu mais elle reste cependant modérée, comme nous pouvons l’observer sur la FIGURE 5.22 par comparaison directe avant et après fonctionnalisation par le propanethiol. De surcroît, les forts signaux des CH_2 montrent la faible organisation au sein des couches de thiols. Il n’y a pas suffisamment de thiols à la surface des nanoparticules pour que ces derniers s’organisent en film auto-assemblés et/ou les forces de Van der Waals à l’origine de cette organisation ne sont pas suffisantes. Ces forces sont liées au nombre de carbones pouvant interagir. Nous avons donc confirmé par SFG les résultats obtenus sur l’or [106] et sur les nanoparticules plus récemment [132]. Il y a bien une cohérence entre toutes ces études : les films sont plus organisés pour des chaînes longues (DDT) que des chaînes plus courtes. Lorsqu’une organisation a lieu, le mode symétrique du CH_3 est prédominant et de plus, la résonance de Fermi (vers 2950 cm^{-1}) est faible (FIGURE 5.3b). Dans une vision simplifiée des couches de thiols organisées, tous les groupements CH_3 s’alignent par rapport à la surface de la nanoparticules : ils pointent préférentiellement vers le haut. Dans cette configuration, en considérant qu’à la surface de l’or, les composantes perpendiculaires du champ électrique sont favorisées, le mode de vibration symétrique est prédominant. Si la couche se désorganise, l’orientation préférentielle des CH_3 diminue et la balance entre vibration symétrique et antisymétrique se rééquilibre au profit de la seconde.

Au regard des intensités obtenues à 670 nm pour deux échantillons fonctionnalisés avec du propanethiol ou du DDT, on confirme l’effet de la longueur de chaîne (FIGURE 5.23). Cela montre également que l’on peut dans certaines conditions seulement, négliger dans un premier temps l’effet de la sous-couche pour étudier l’influence des nanoparticules sur la molécule de fonctionnalisation. L’échantillon 42-8 servira d’ailleurs de modèle pour l’étude en fonction de la longueur d’onde visible au chapitre 7. Avant de réaliser cette étude, il est important de connaître

la stabilité chimique des échantillons dans le temps.

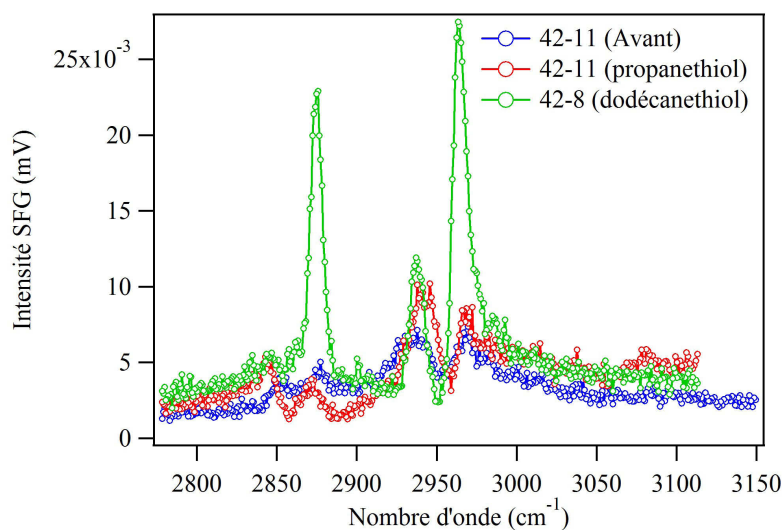


FIGURE 5.23 – Spectres SFG obtenus après fonctionnalisation pour une longueur d’onde visible incidente de 670 nm.

5.5 Effet du temps sur la structure

La stabilité dans le temps est une donnée essentielle pour mon étude car les échantillons doivent rester à l’air et sous illumination laser, en particulier visible sur toute la gamme, pendant une dizaine d’heures pour enregistrer l’ensemble des spectres SFG nécessaires à une analyse complète en fonction de la longueur d’onde visible.

J’ai réalisé dans les mêmes conditions expérimentales, un spectre SFG sur un échantillon fraîchement préparé et 2 jours plus tard, après l’avoir conservé à l’abri de la lumière. En comparant les deux spectres obtenus (FIGURE 5.24), on observe l’augmentation des intensités des modes de vibration d’élongation antisymétrique du CH_3 et des CH_2 . L’intensité du mode de vibration symétrique du CH_3 diminue au profit de l’antisymétrique.

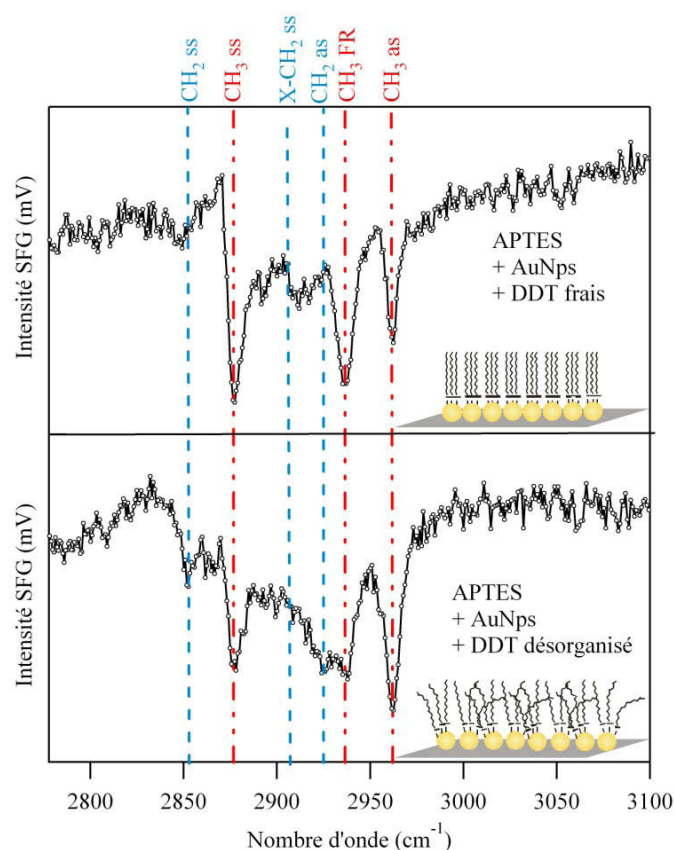


FIGURE 5.24 – Spectres SFG obtenus après fonctionnalisation pour des longueurs d'onde visible incidente de 532 nm juste après fonctionnalisation (frais) et 48h plus tard (désorganisé).

Toutes ces observations prouvent la désorganisation de la couche moléculaire à la surface des nanoparticules avec le temps et l'apparition de défauts gauches. Ces modifications visibles après 48h de "dégradation" à l'air, permettent en outre d'attribuer les modes de vibrations et restent observables au cours du temps lors d'une série d'acquisitions (FIGURE 5.25). Étant donné le peu de temps passé sous illumination laser, ces dégradations peuvent être attribuées à une désorganisation naturelle et inévitable des interfaces Si/silane/AuNPs/DDT à l'air. Une étude spécifique dans le temps, sous excitation laser ou non, reste à réaliser pour confirmer cette hypothèse.

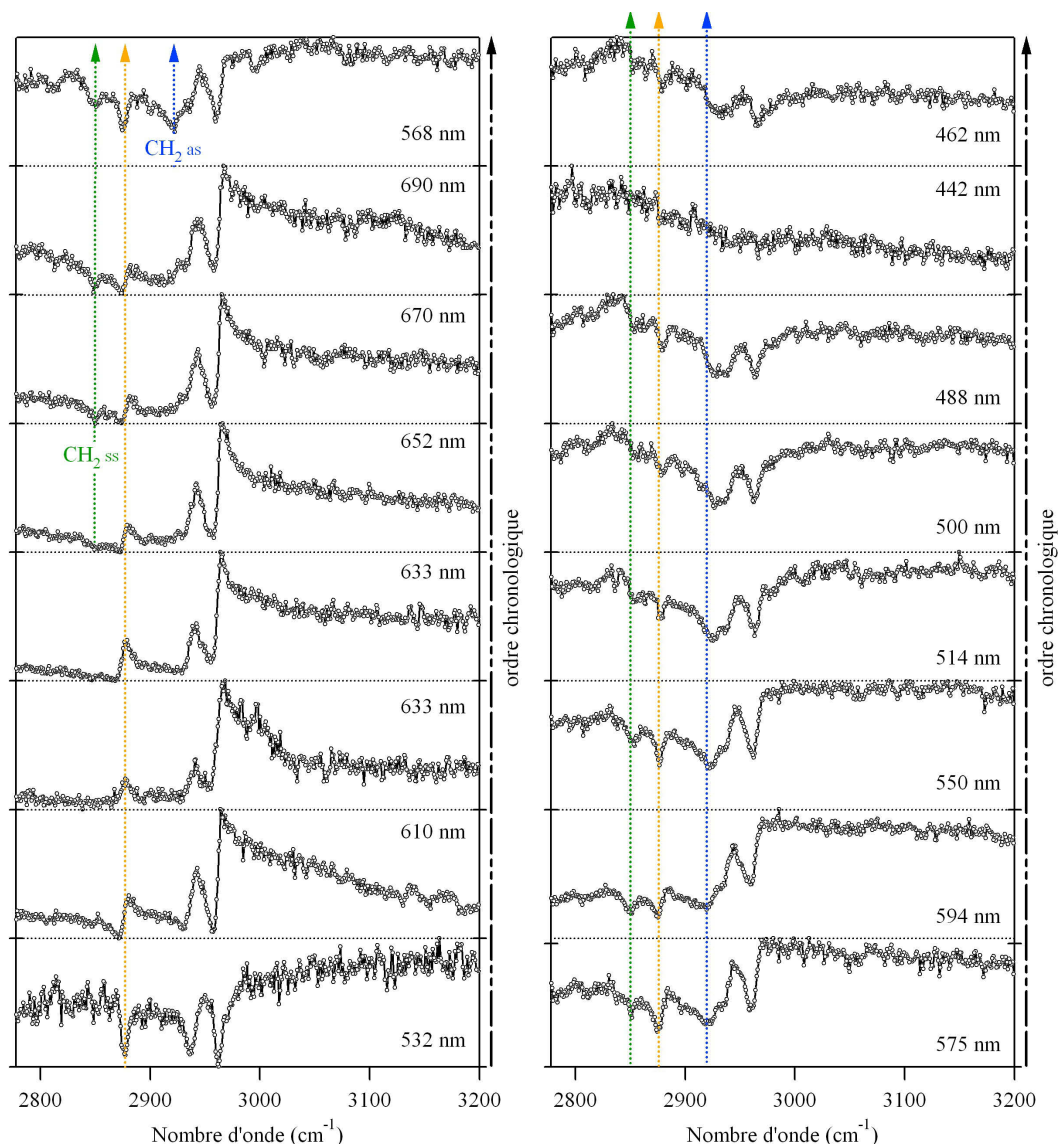


FIGURE 5.25 – Spectres SFG obtenus séquentiellement pour différentes longueurs d’onde visibles incidentes et évolution du nombre de modes de vibration observés au cours du temps (de haut en bas et de gauche à droite). L’échantillon est frais pour le premier spectre en bas à gauche et se dégrade au cours des spectres.

Des résultats expérimentaux présentés à la FIGURE 5.25 permettent cependant d’y voir plus clair. En juxtaposant une série de spectres SFG d’un échantillon Si/APTES/AuNPs/DDT enregistrés pour différentes longueurs d’onde visibles, on observe l’apparition et l’évolution des modes de vibration du CH_2 vers $2850, 2922 \text{ cm}^{-1}$ au cours du temps. L’échantillon est frais pour le premier spectre en bas à gauche et se dégrade au cours des spectres. Chaque spectre correspond à une longueur d’onde visible différente, du vert vers le rouge puis du vert vers le bleu-violet. En sachant qu’une acquisition dure environ 45 minutes, il se passe donc une cinquantaine de minutes entre chaque spectre. Les modifications observées dans la couche de DDT apparaissent progressivement suite à la dégradation de la couche organique à l’air mais aussi par échauffement

dû aux lasers. Il faut alors limiter le temps de mesure et protéger les échantillons des faisceaux entre deux acquisitions. Ainsi, la spectroscopie optique non linéaire de génération de fréquence somme permet de mettre en évidence la dynamique de dégradation de la couche organique de DDT au cours du temps. Cette dynamique se traduit également par la diminution de l'intensité du mode de vibration symétrique du CH_3 au cours des mesures (et même du mode de vibration antisymétrique du CH_3 pour les dernières mesures).

5.6 Conclusion

Une analyse fine de la chimie de surface des systèmes Si/silane/AuNPs/citrate et Si/silane/AuNPs/DDT montre que la sous-couche de silane et la couche organique de fonctionnalisation étudiées présentent les mêmes modes de vibrations, et que la couche de fonctionnalisation se dégrade dans le temps. Dans ces conditions il pourrait sembler difficile de mesurer l'influence de la présence des nanoparticules sur les spectres SFG par une étude en fonction de la longueur d'onde visible de manière quantifiée.

Pour réaliser cette étude avec succès, il faut alors remplir plusieurs conditions d'un point de vue chimique :

- la silanisation doit produire une couche d'APTES bien organisée, avec un minimum de groupement éthoxy n'ayant pas réagi ;
- la fonctionnalisation par la molécule de DDT doit être réussie, ce qui se traduit par des signaux SFG fins, dominants largement ceux de l'APTES et dans lesquels le mode CH_3 symétrique est fort ;
- la dégradation de la couche moléculaire de DDT dans le temps doit rester négligeable pour l'ensemble des mesures.

En d'autres termes, il faut observer uniquement des modes de vibrations de CH_3 avec des modes de vibration des CH_2 négligeables sur l'ensemble des spectres.

Finalement, les spectroscopies usuelles infrarouge et Raman ne permettent pas de remonter à des informations de structure fine des échantillons réalisés et étudiés au cours de cette thèse. La spectroscopie optique non linéaire de génération de fréquence somme est quand à elle un outil sensible pour la caractérisation chimique de l'état de surface. Cette technique m'a permis de caractériser de manière exhaustive les échantillons réalisés. Malgré de nombreux obstacles, j'ai ainsi pu définir les conditions expérimentales utiles, d'un point de vue chimique, afin de parvenir à étudier l'influence des nanoparticules sur les réponses optiques (non linéaires) des échantillons. Pour mener l'étude à son terme, il reste à caractériser de la même façon la répartition et la densité des nanoparticules, ainsi que leur évolution dans le temps.

Chapitre 6

Caractérisation optique et morphologique des interfaces Si/silanes/AuNP/molécules

Nous avons vu que la spectroscopie SFG permettait une analyse fine de la composition chimique des matériaux complexes Si/silanes/AuNP/molécules et ce malgré la variété des différents éléments contribuant aux spectres expérimentaux. De plus, elle se révèle être un outil puissant et rapide de caractérisation du degré et de la qualité de fonctionnalisation des nanoparticules d'or par les thiols. Dans le but d'étudier le couplage entre propriétés plasmoniques (linéaires) des nanoparticules d'or et réponse SFG des molécules, il est nécessaire de prendre en compte l'influence de la morphologie de l'échantillon (densité et agrégation des nanoparticules) sur les propriétés optiques linéaires et non linéaires.

Dans ce chapitre, j'effectuerai une corrélation entre les images de microscopie électronique (6.1.1) et les réponses optiques (comportement global), en réflectivité UV-visible (6.1.2, 6.2) et en SFG associées (6.4). La microscopie permet de déterminer un comportement local et de mesurer une densité surfacique en nanoparticules. Je montrerai qu'il est possible d'évaluer la qualité du dépôt de nanoparticules d'or à partir d'une mesure de réflectivité, de façon cohérente avec la microscopie (6.1.3). De même, je montrerai que les valeurs expérimentales extraites des spectres UV-visibles et SFG sont corrélées (6.4). Dans ce but, je me concentrerai sur la série de douze échantillons déjà présentée au chapitre précédent (série LRS), ce qui me permettra également d'étudier la stabilité dans le temps (sous irradiation) de la réponse plasmonique (6.3).

6.1 Caractérisations des dépôts

Les propriétés optiques des interfaces Si/silanes/AuNPs/molécules, dans la gamme des longueurs d'onde visibles, sont liées à la présence des nanoparticules d'or (comme évoqué dans les chapitres 1 et 3). J'ai donc caractérisé, dans un premier temps, le dépôt des nanoparticules à l'échelle micrométrique par microscopie électronique à balayage avec l'aide de Grégory Barbillon à l'Institut d'Électronique Fondamentale à Orsay (l'annexe C présente la technique utilisée).

Dans un second temps, j'ai mesuré la réponse optique à l'échelle millimétrique par spectroscopie UV-visible afin de relier les informations obtenues par ces deux types de caractérisation.

6.1.1 Caractérisation MEB

Lors du dépôt des nanoparticules sur la surface de silicium fonctionnalisée aux silanes, il est a priori possible d'observer plusieurs comportements : les particules peuvent s'adsorber rapidement ou lentement ; de façon indépendante ou en paquets. Pour un temps de trempage donné dans la solution de nanoparticules, le résultat peut donc se présenter sous la forme de nano-objets isolés, en interaction oligomérique ou en agrégats de grande épaisseur ou de grand diamètre, avec un taux de couverture plus ou moins dense. Étant donné le soin apporté à contrôler la qualité de la couche de greffage de silanes et l'expérience en ce domaine à la fois au LCP et au LRS [70, 115, 119, 120, 140, 141], la présence d'agrégats de grande taille est rare (mais pas exceptionnelle) pour un échantillon donné.

Il y a donc quatre catégories d'échantillons suivant la nature du silane (APTES : A et APTES+MUA : M) et le taux d'agrégation majoritaire sur la surface : nanoparticules isolées (I) ou agrégées (A) comme indiqué dans la TABLE 6.1 d'après les images de microscopie (FIGURE 6.1 à 6.12). Il est également possible de dénombrer les nanoparticules pour déterminer la densité surfacique ρ et la distance moyenne D_m entre particules.

La caractérisation MEB a été réalisée après les étapes de caractérisations optiques linéaire et non-linéaire des interfaces Si/silanes/AuNPs/molécules. Ainsi, les molécules présentes sont des thiols ou du citrate en fonction des échantillons (TABLE 6.1). Les images de microscopie électronique permettent également de déterminer la taille des nanoparticules (chapitre 4). Ici, elles ont été synthétisées avec du citrate et de l'acide tannique et ont un diamètre moyen de $13,5 \pm 1$ nm d'après le TEM.

Nom	Type	TG min	C	ρ 10^{10} AuNPs/cm ²	D_m nm	Molécule en surface
42-1	APTES	30	A-I	$5,51 \pm 0,06$	$42,6 \pm 0,2$	citrate
42-2	APTES	30	A-A	$6,04 \pm 0,07$	$42,8 \pm 0,1$	citrate
42-3	APTES	30	A-I	$9,86 \pm 0,05$	$31,8 \pm 0,1$	thiophénol
42-4	APTES	60	A-A	$7,06 \pm 0,08$	$38,0 \pm 0,1$	citrate
42-5	APTES	60	A-A	$12,45 \pm 0,07$	$28,3 \pm 0,1$	dodécane-thiol
42-6	APTES	60	A-A	$11,6 \pm 0,1$	$29,3 \pm 0,1$	citrate
42-7	MUA	30	M-I	$2,11 \pm 0,01$	$68,3 \pm 0,2$	octane-thiol
42-8	MUA	30	M-I	$8,33 \pm 0,04$	$34,7 \pm 0,2$	dodécane-thiol
42-9	MUA	30	M-I	$7,14 \pm 0,04$	$37,4 \pm 0,1$	heptane-thiol
42-10	MUA	60	M-I	$2,68 \pm 0,02$	$61,1 \pm 0,2$	octadécane-thiol
42-11	MUA	60	M-I	$9,63 \pm 0,06$	$32,2 \pm 0,1$	propane-thiol
42-12	MUA	60	M-A	$14,1 \pm 0,1$	$26,6 \pm 0,1$	citrate

TABLE 6.1 – Noms et caractéristiques des échantillons de la série LRS. TG pour temps de greffage des nanoparticules et C pour catégorie.

Il est à remarquer que le caractère isolé ou agrégé n'est pas lié de manière évidente à la

densité des nanoparticules. La densité peut être faible (42-2) et les nanoparticules former des agrégats et, à l'inverse, la densité peut être élevée (42-11) et les nanoparticules rester isolées. Il s'avère ici que chaque échantillon présente sa propre répartition en nanoparticules. Ainsi, malgré l'utilisation de protocoles identiques, nous obtenons des échantillons tous différents. Il est cependant possible de faire ressortir des tendances. Un temps de trempage court (30 min) favorise l'isolement des particules. Mais ce n'est pas le critère dominant. En effet, les échantillons présentant une modification avec le MUA (Si/MUA/AuNPs) sont en majorité (5/6) isolés. A contrario, les échantillons sans modification du greffage via l'APTES (Si/APTES/AuNPs) présentent préférentiellement des agrégats de nanoparticules (4/6). De plus, la densité en nanoparticules de ces derniers est en général plus élevée. En conclusion, le greffage sur APTES/MUA produit des surfaces moins denses et moins agrégées. On peut s'interroger sur ce résultat, considérant que le greffage de l'or par liaison covalente S-Au du MUA est plus efficace que le greffage électrostatique $\text{NH}_2\text{-Au}$ de l'APTES. L'explication est la suivante et a déjà été évoquée dans le chapitre 4 lors de la description du protocole. La caractérisation préalable de ces deux types d'échantillons par des mesures d'angles de contact et de spectroscopie aux rayons X [70] a mis en évidence le greffage de l'APTES sur le silicium. Après ajout de MUA, il apparaît que seulement 24 % des fonctions terminales amines de l'APTES réagissent. On obtient alors une couche mixte composée de SH/ NH_2 avec un rapport 24/76. Ainsi, même si la liaison S-Au est covalente et pourrait augmenter le taux de greffage en nanoparticules et donc la densité surfacique, la faible réactivité de la fonction amine modifie ce comportement et explique en partie la différence entre les deux catégories.

De nombreux paramètres interviennent lors du greffage des nanoparticules (chapitre 4) et peuvent influencer cette étape. Un échauffement local de la solution colloïdale peut, par exemple, privilégier la formation de paquets de nanoparticules en solution et donc la formation d'agrégats à la surface du silicium. Il peut également se produire des modifications locales de charges et les agrégats présentent alors une charge plus importante et sont préférentiellement greffés à la surface du silicium par rapport aux nanoparticules isolées. Il est évidemment très difficile de vérifier ces différentes hypothèses. Enfin, on peut se demander si la taille finie des substrats peut également avoir une influence sur l'homogénéité et la densité du dépôt des AuNPs. Ce dernier facteur, s'il a une influence, ne paraît pas évident. Les échantillons 42-2 et 42-5 ont la même surface ($3,0 \text{ cm}^2$) et présentent des comportements très différents : la densité passe du simple au double. Les échantillons 42-5 et 42-6 ont des surfaces dans un rapport supérieur à 2 ($1,4 \text{ cm}^2$ et $3,0 \text{ cm}^2$) avec cependant des densités proches.

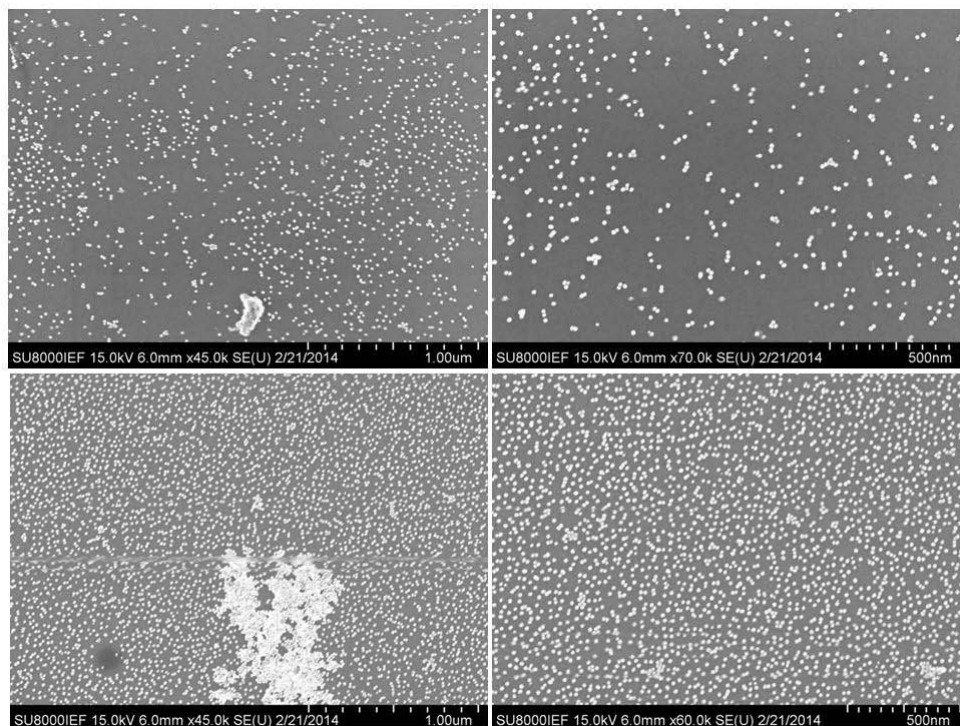


FIGURE 6.1 – Images MEB de l'échantillon 42-1 de la série LRS. Images pour des échelles de $1\mu\text{m}$ (gauche) et 500 nm (droite) pour deux zones (haut/bas) de l'échantillon.

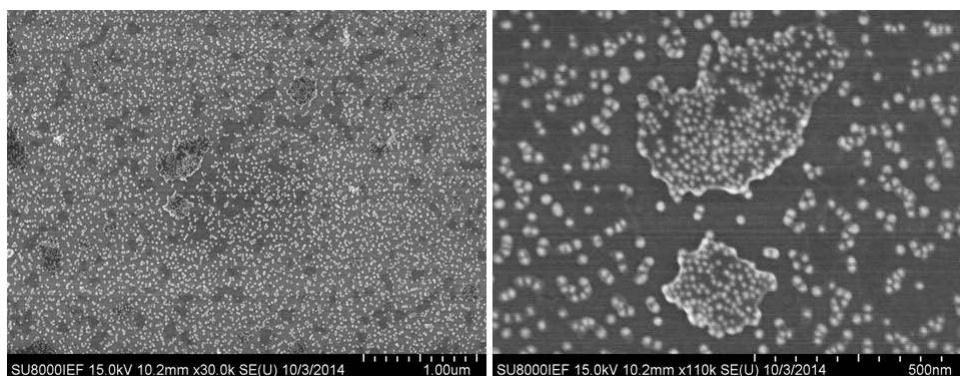


FIGURE 6.2 – Images MEB de l'échantillon 42-2 de la série LRS. Images pour des échelles de $1\mu\text{m}$ (gauche) et 500 nm (droite).

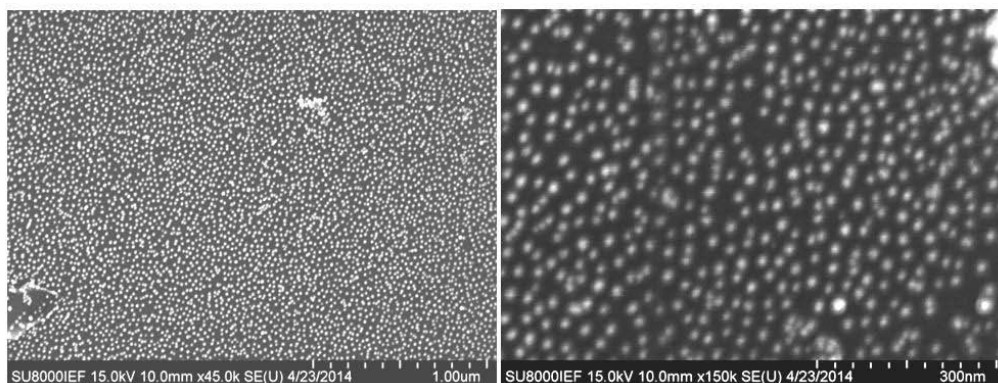


FIGURE 6.3 – Images MEB de l'échantillon 42-3 de la série LRS. Images pour des échelles de $1\mu\text{m}$ (gauche) et 300 nm (droite).

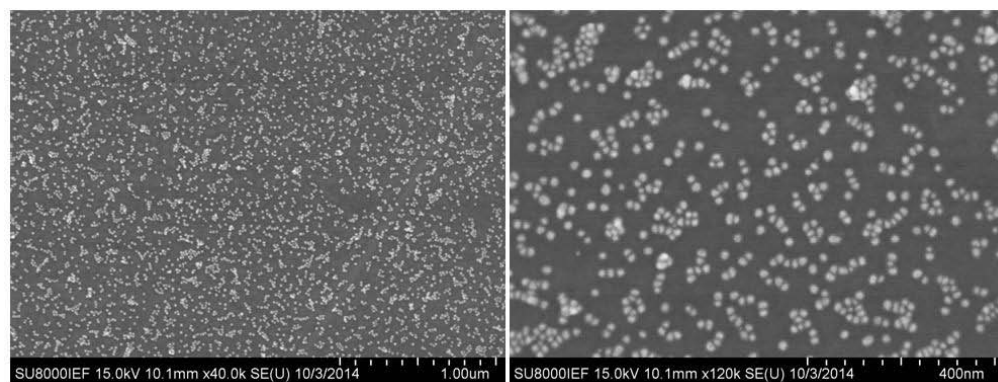


FIGURE 6.4 – Images MEB de l'échantillon 42-4 de la série LRS. Images pour des échelles de $1\mu\text{m}$ (gauche) et 400 nm (droite).

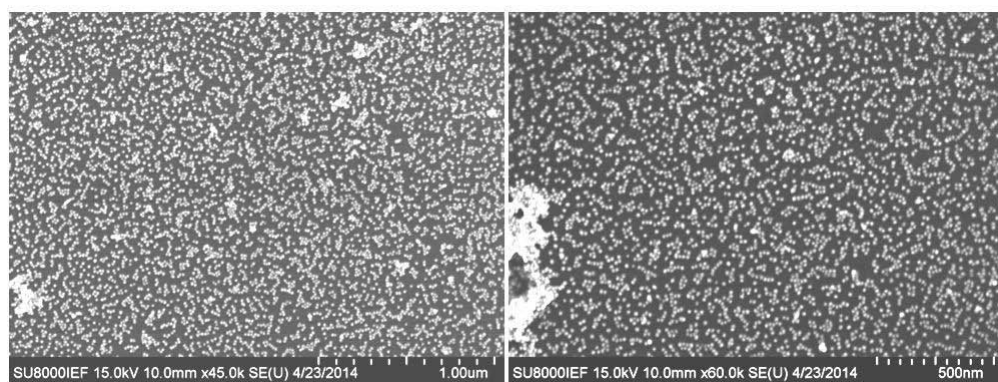


FIGURE 6.5 – Images MEB de l'échantillon 42-5 de la série LRS. Images pour des échelles de $1\mu\text{m}$ (gauche) et 500 nm (droite).

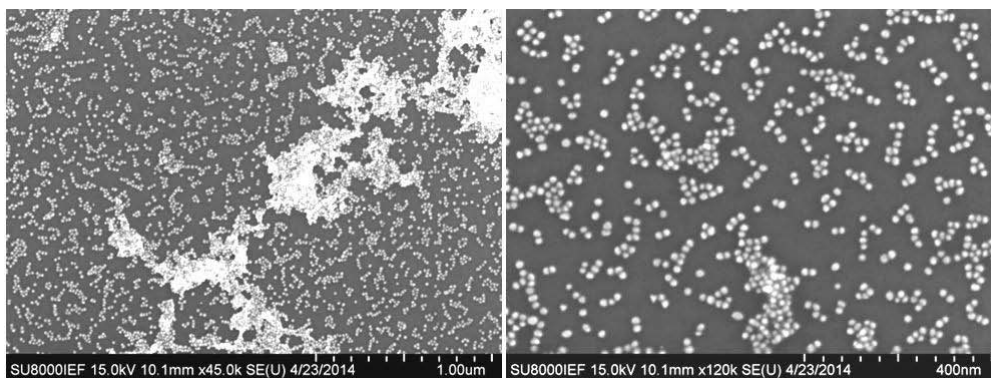


FIGURE 6.6 – Images MEB de l'échantillon 42-6 de la série LRS. Images pour des échelles de $1\mu\text{m}$ (gauche) et 400 nm (droite).

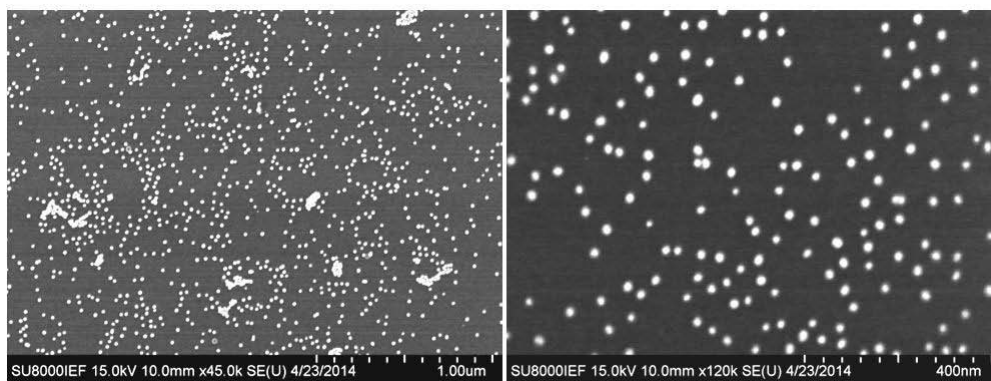


FIGURE 6.7 – Images MEB de l'échantillon 42-7 de la série LRS. Images pour des échelles de $1\mu\text{m}$ (gauche) et 400 nm (droite).

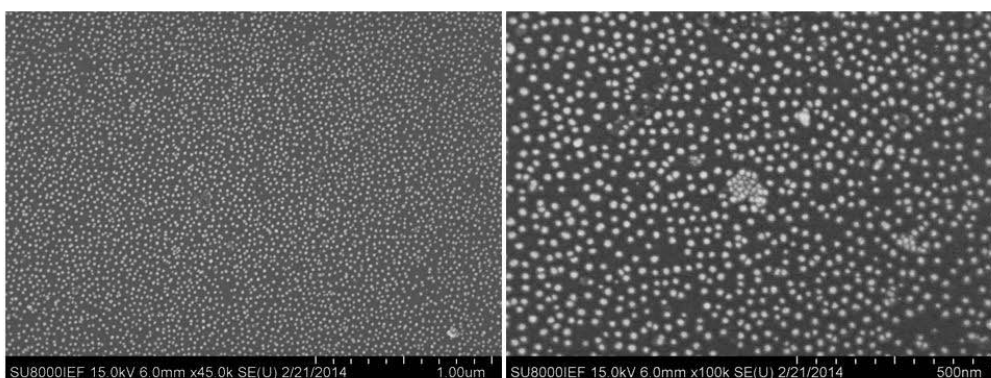


FIGURE 6.8 – Images MEB de l'échantillon 42-8 de la série LRS. Images pour des échelles de $1\mu\text{m}$ (gauche) et 500 nm (droite).

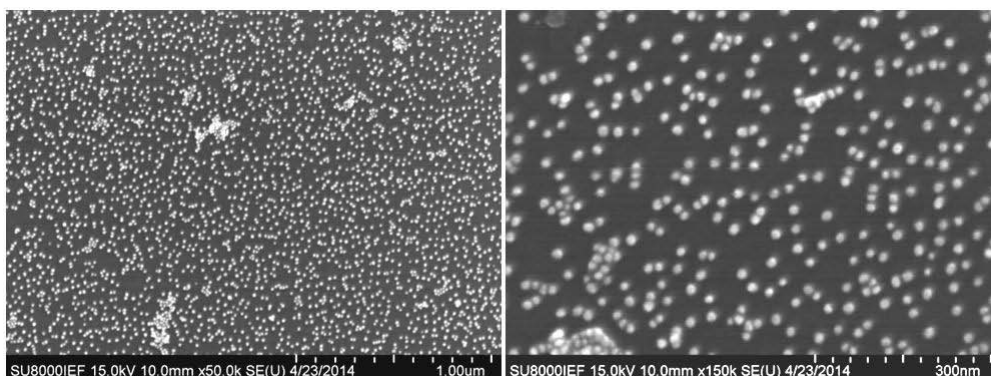


FIGURE 6.9 – Images MEB de l'échantillon 42-9 de la série LRS. Images pour des échelles de $1\mu\text{m}$ (gauche) et 300 nm (droite).

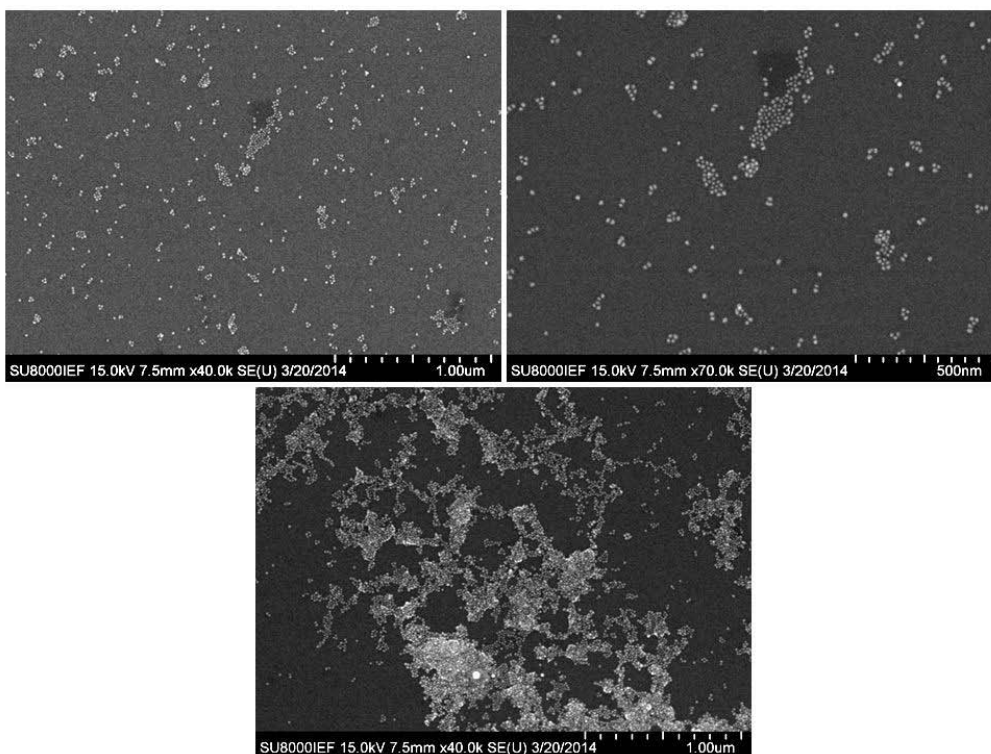


FIGURE 6.10 – Images MEB de l'échantillon 42-10 de la série LRS. Images pour des échelles de $1\mu\text{m}$ (gauche) et 500 nm (droite) pour deux zones de l'échantillon (haut/bas).

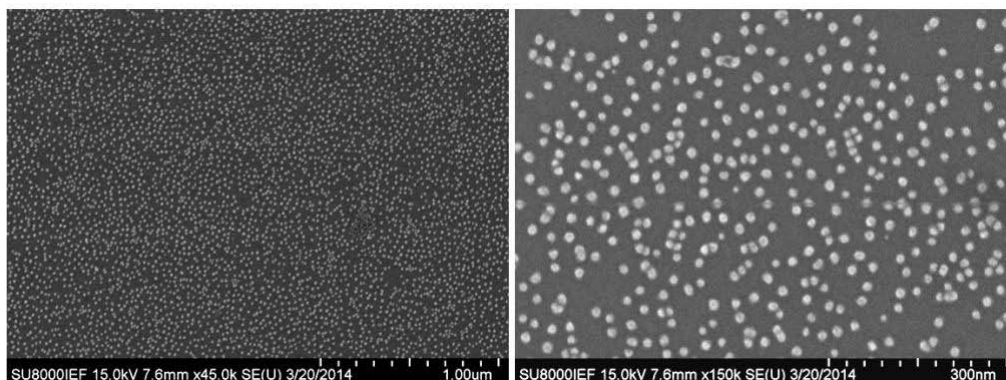


FIGURE 6.11 – Images MEB de l'échantillon 42-11 de la série LRS. Images pour des échelles de $1\mu\text{m}$ (gauche) et 300 nm (droite).

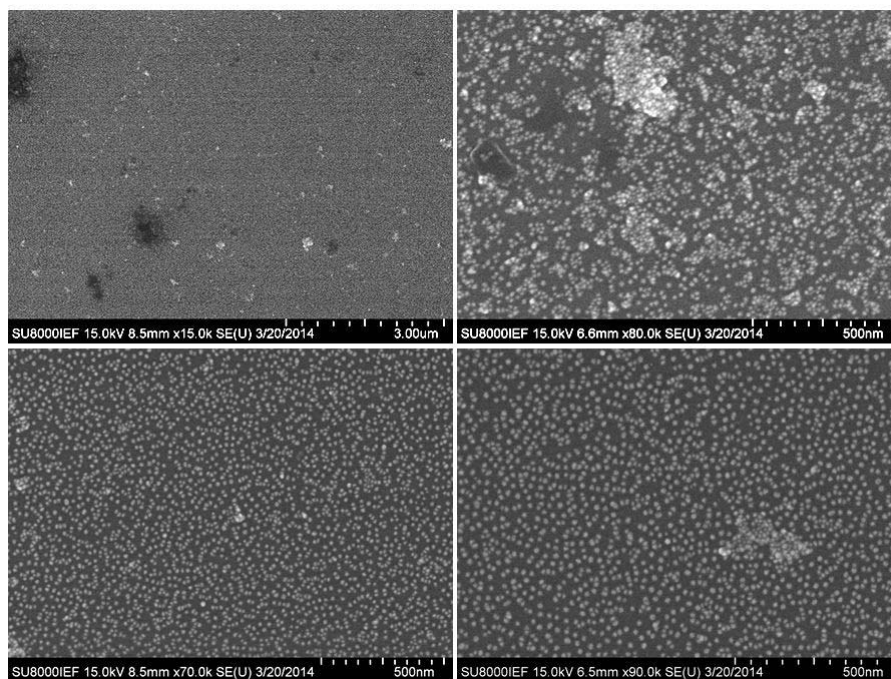


FIGURE 6.12 – Images MEB de l'échantillon 42-12 de la série LRS. Images pour des échelles de $3\mu\text{m}$ (haut-gauche) et 500 nm (gauche-droite et bas) pour trois zones de l'échantillon.

La caractérisation microscopique permet également de visualiser l'homogénéité du dépôt de nanoparticules. La dispersion est globalement semblable pour différentes zones d'un même échantillon : ils sont donc plutôt homogènes à l'exception du 42-10 (FIGURE 6.10) qui présente des zones avec des petits agrégats et des zones avec de très grosses assemblées de nanoparticules. Ce cas extrême illustre les limites d'une étude par MEB seul. L'échelle micrométrique n'est plus suffisante pour comprendre l'influence de la répartition des nanoparticules sur la réponse optique linéaire et non linéaire. Il est alors important de caractériser par spectroscopie UV-visible les

échantillons dans des conditions similaires à celle utilisées en spectroscopie vibrationnelle non linéaire SFG.

6.1.2 Caractérisation optique

J'ai réalisé les mesures UV-visible utiles dans les conditions détaillées au chapitre 3 (réflexion spéculaire, polarisation p , incidence de 55°). Cette caractérisation a été effectuée à différents moments de la "vie" d'un échantillon : fraîchement préparé ; après exposition aux lasers ; après fonctionnalisation ; après caractérisation en microscopie et après plusieurs mois. Les échantillons n'ayant pas tous subi les mêmes traitements, on pourra en principe voir l'effet de ces derniers sur les spectres. Les mesures UV-visibles présentées ici ont été obtenues juste après la caractérisation MEB afin de pouvoir comparer ces deux techniques pour les échantillons supposés dans le même état. La TABLE 6.1 liste les molécules adsorbées à la surface des AuNPs.

Les spectres obtenus pour la série LRS sont représentés sur la FIGURE 6.13. On peut déjà remarquer à l'œil leur diversité, à la fois au niveau de l'amplitude du pic du plasmon et du creux caractéristique de l'agrégation. Grâce à ces mesures, j'ai déterminé les paramètres quantitatifs A_{505} et A_{800} définis dans la partie 3.1.2.2.

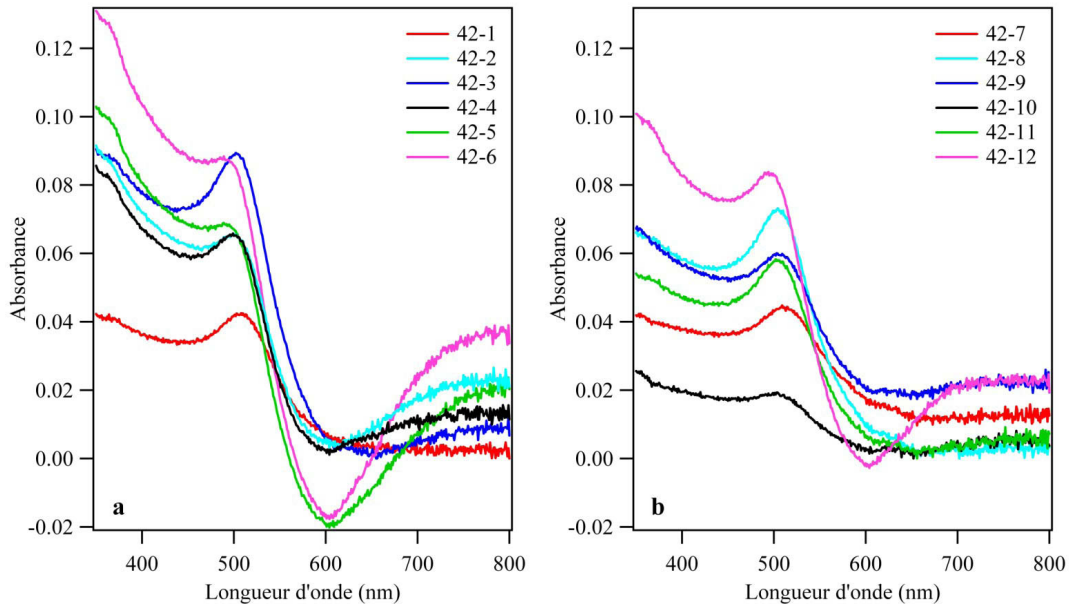


FIGURE 6.13 – Spectres UV-visible des échantillons de la série LRS. Mesure en réflexion spéculaire, polarisation p , incidence de 55° . (a) APTES ; (b) APTES/MUA

6.1.3 Corrélation MEB/UV-visible

Puisque les paramètres quantitatifs extraits de la microscopie et de la spectroscopie UV-visible rendent compte de phénomènes étroitement liés, il est naturel d'étudier leur corrélation. Il est tout d'abord possible de classifier les échantillons uniquement grâce à la valeur de A_{800} obtenue (FIGURE 6.14). Nous avons vu que ce signal provient de l'agrégation des particules (partie

3.1.2). Lorsque A_{800} est inférieur à $10 \cdot 10^{-3}$, les échantillons sont isolés et lorsqu'il est supérieur à $20 \cdot 10^{-3}$, les échantillons sont agrégés. La gamme $10 - 20 \cdot 10^{-3}$ est une zone de transition où les échantillons commencent à présenter quelques agrégats au milieu de particules isolées. La valeur de A_{800} permet donc de quantifier le taux d'agréation estimé par la microscopie.

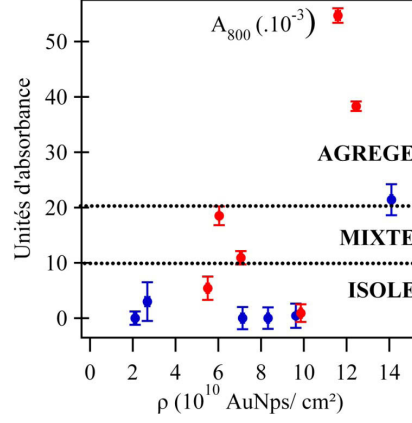


FIGURE 6.14 – Classification des échantillons de la série LRS via A_{800} en fonction de la densité surfacique en nanoparticules ρ pour les deux types de silane : APTES (rouge) et APTES/MUA (bleu).

La grandeur A_{505} est liée au nombre de nanoparticules. Il est donc logique de tracer A_{505} en fonction de la densité ρ et de la distance moyenne entre particules D_m (FIGURE 6.15).

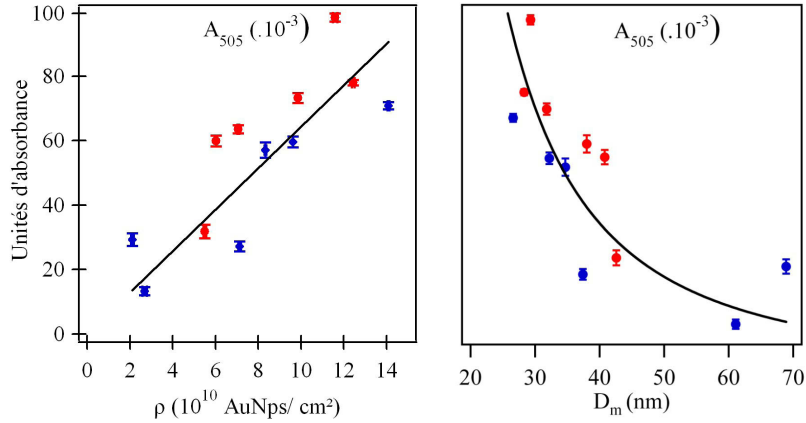


FIGURE 6.15 – Corrélation entre les mesures UV-visible (A_{505}) et les mesures MEB (ρ à gauche et D_m à droite) des échantillons de la série LRS pour les deux types de silanes : APTES (rouge) et APTES/MUA (bleu). $A_{505} = (6,43 \pm 0,04) \cdot \rho$ et $A_{505} = (0,00779 \pm 0,0007) \cdot D_m^{-2}$.

Sur ces deux graphes, il est possible de réaliser un ajustement linéaire ($A_{505} = a\rho$) pour l'évolution en fonction de la densité, et par conséquent en puissance -2 en fonction de la distance ($A_{505} = bD_m^{-2}$) car $D_m = \frac{1}{\sqrt{\rho}}$. Ces deux ajustements donnent une tendance de l'évolution de A_{505}

avec la densité. On voit qu'il y a corrélation entre les caractérisations microscopiques (MEB) et millimétriques (UV-visible) via deux grandeurs : la densité surfacique ρ et l'estimation du nombre de particules A_{505} . Cette corrélation pourrait certainement être plus quantitative et précise en développant une méthodologie de caractérisation plus fine et plus robuste. En effet, ρ ne prend pas en compte les nanoparticules sous forme de paquets pour lesquelles le décompte est impossible. En revanche, la valeur de A_{505} est influencée par ce nombre d'agrégats. Néanmoins, A_{505} et A_{800} donnent une bonne estimation de la répartition en nanoparticules. J'ai donc montré qu'il était possible de définir l'état d'un échantillon uniquement grâce à ces mesures [138]. Cela présente un avantage certain puisqu'il est beaucoup plus rapide de réaliser un spectre UV-visible sur une série d'échantillons que plusieurs images MEB sur cette même série. Il est, par conséquent, possible d'étudier la stabilité dans le temps des échantillons en effectuant uniquement des mesures UV-visible comme je le montrerai dans la section 6.3.

6.2 Modélisation des résultats expérimentaux

Dans le chapitre 3, une modélisation des spectres UV-visible a été mise en œuvre via les équations (3.1) à (3.5). Je vais désormais confronter le modèle aux mesures expérimentales pour un échantillon particulier : le 42-8 (fonctionnalisé au DDT). Il présente des caractéristiques intéressantes : taux d'agrégation très faible, bonne densité surfacique, très bonne linéarité entre A_{505} et ρ . Cet échantillon sera à nouveau utilisé comme référence au chapitre 7.

La microscopie électronique permet de le caractériser : 1) diamètre moyen des AuNPs=13,5 nm et 2) densité des nanoparticules= $8,33 \cdot 10^{10}$ AuNPs/cm². En implémentant ces deux valeurs expérimentales dans le modèle avec $\varepsilon_m = \varepsilon_{air} = 1$, nous obtenons une très bonne corrélation entre la mesure expérimentale et le modèle théorique pour l'allure et l'intensité de la résonance plasmon de surface (FIGURE 6.16).

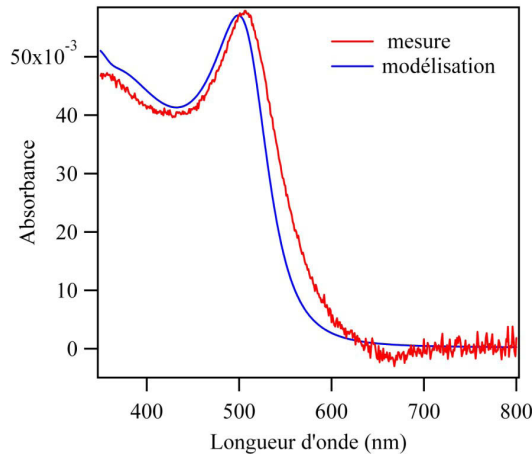


FIGURE 6.16 – Comparaison entre spectres UV-visible mesurés et calculés pour l'échantillon 42-8.

Ce très bon accord permet de valider le modèle et de l'utiliser par la suite pour la détermi-

nation intrinsèque de la densité en nanoparticules et de s'affranchir des mesures de microscopie électronique. Pour la densité déterminée expérimentalement ($8,33 \cdot 10^{10}$ AuNPs/cm²), lorsque le diamètre des AuNPs varie dans le modèle, l'accord entre la modélisation et l'expérience devient moins bon (FIGURE 6.17) : le meilleur accord est bien obtenu pour la taille de 13,5 nm (valeur expérimentale, MET).

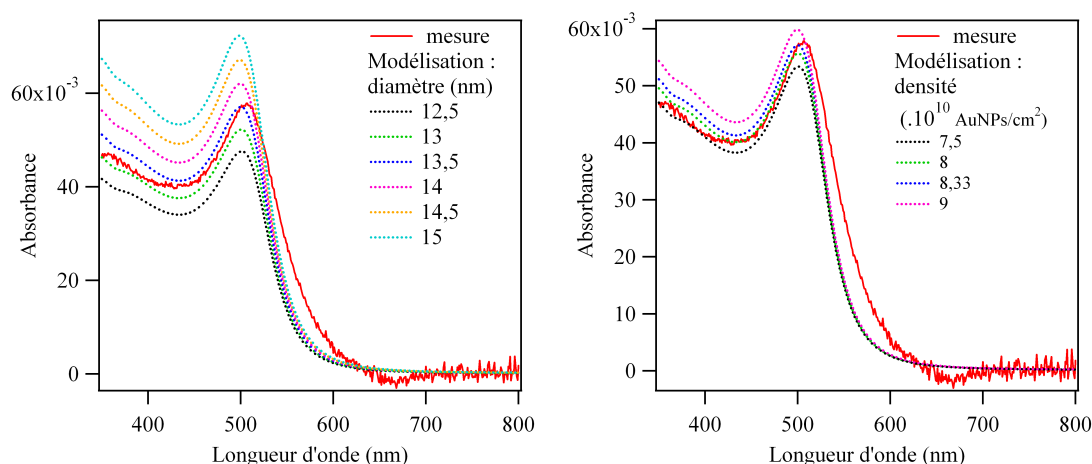


FIGURE 6.17 – Comparaison entre spectres UV-visible mesuré et calculés pour l'échantillon 42-8 pour différentes tailles (gauche) et densités (droite).

De même, en fixant le diamètre déterminé par l'expérience à 13,5 nm, lorsque la densité varie dans le modèle, l'accord avec l'expérience est moins bon. Ainsi, en mesurant l'un des deux paramètres (diamètre ou densité), on peut déduire le deuxième par ajustement des données expérimentales avec le modèle développé au chapitre 3.

Il est alors possible de contrôler l'évolution de l'état des échantillons en fonction du temps par simple étude spectroscopique et d'en tirer des données quantitatives. Cette adéquation entre le modèle théorique et les mesures expérimentales peut également être étudiée en fonction de l'angle d'incidence (FIGURE 6.18). En utilisant les données expérimentales de densité et de taille, on obtient par la suite, un bon accord pour des angles d'incidence de 35 et 45°. L'accord pour la mesure à 65° reste correct même s'il est moins bon.

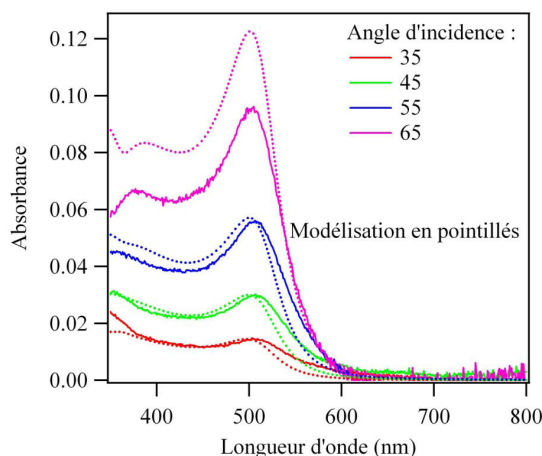


FIGURE 6.18 – Comparaison entre spectres UV-visible mesurés et calculés pour l'échantillon 42-8 pour différents angles d'incidence.

Cette étude comparative entre la modélisation et les mesures expérimentales peut également être réalisée pour un autre échantillon (fonctionnalisé au thiophénol). Expérimentalement, le niveau absolu obtenu n'est pas reproductible, j'ai donc imposé une ligne de base nulle à 800 nm afin de comparer les différentes mesures. D'un point de vue méthodologique, j'ajuste dans un premier temps la valeur du rayon en prenant la densité ($9,86 \cdot 10^{10} \text{ AuNPs.cm}^{-2}$) donnée par la microscopie électronique à balayage (FIGURE 6.19a). J'obtiens pour l'échantillon 42-3 un diamètre de 14,5 nm et non de 13,5 nm comme pour l'échantillon 42-8 alors qu'il s'agit de nanoparticules greffées à partir de la même solution colloïdale. Il est à noter qu'un changement de taille produit uniquement un décalage de la courbe en dessous de 550 nm. L'intensité plasmonique \mathfrak{I}_p définie au chapitre 3 reste inchangée en fonction de la taille mais varie en fonction de la densité. Je modifie alors la densité dans une seconde étape (FIGURE 6.19b) et on retrouve que la densité optimale est la densité déterminée expérimentalement. Comme nous venons de le voir, il est alors possible de déterminer la densité en nanoparticules de l'échantillon en imposant la taille.

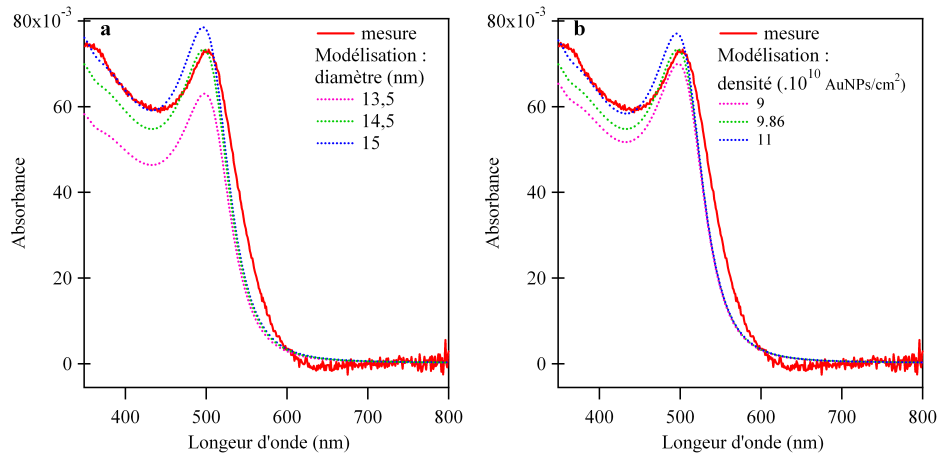


FIGURE 6.19 – Comparaison entre spectres UV-visible mesurés et calculés pour l'échantillon 42-3 pour différentes tailles (gauche) et densités (droite).

La différence de taille obtenue par modélisation entre les deux échantillons peut être expliquée par la différence d'environnement. La molécule de fonctionnalisation est différente pour les deux échantillons : le thiophénol est utilisé pour le 42-3 et le DDT pour le 42-8. Ces deux molécules ont des indices de réfraction en solution différents : 1.588 pour le thiophénol et 1.459 pour le DDT. La fonctionnalisation crée alors une légère variation d'indice local et cette différence crée un décalage des spectres en dessous de 550 nm comme observé dans le chapitre 4 et appliqué dans le cadre présent à la FIGURE 6.20. La couche moléculaire entourant les nanoparticules est composée principalement d'air. L'indice optique reste alors proche de 1.

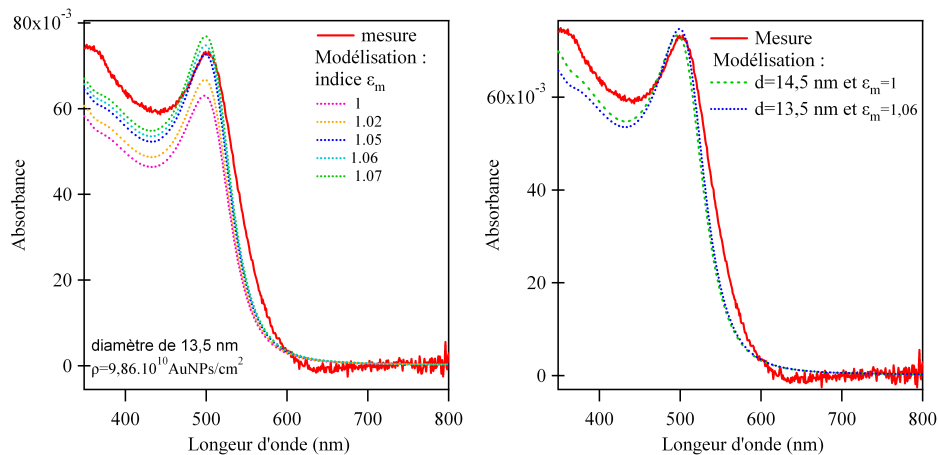


FIGURE 6.20 – Comparaison entre spectres UV-visible mesuré et calculés pour l'échantillon 42-3 pour différents indices du milieu environnant ϵ_m (gauche) et comparaison de l'effet de la taille et de l'indice (droite).

La compensation de cet effet de fonctionnalisation a été réalisée par la modification de taille afin d'avoir une méthodologie cohérente pour tous les échantillons. Il pourrait également être

possible de modifier d'abord l'indice en supposant la taille et la densité connues et poursuivre l'ajustement avec la méthode utilisée. Comme les variations d'indice et de taille produisent le même effet sur l'intensité de la résonance plasmon (FIGURE 6.20), j'ai choisi de ne pas ajouter cette étape supplémentaire et de ne pas modifier l'indice du milieu pour déterminer la densité.

Ce modèle analytique est suffisamment complet pour rendre compte de l'état de surface des échantillons dit isolés et d'en déduire une densité en nanoparticules d'or. Cependant, en comparant ce modèle analytique simple et les résultats des calculs de Jean-Paul Hugonin du Laboratoire Charles Fabry (voir chapitre 3, FIGURE 6.21), on s'aperçoit que ces derniers donnent de meilleurs résultats, notamment pour le positionnement et l'intensité du plasmon.

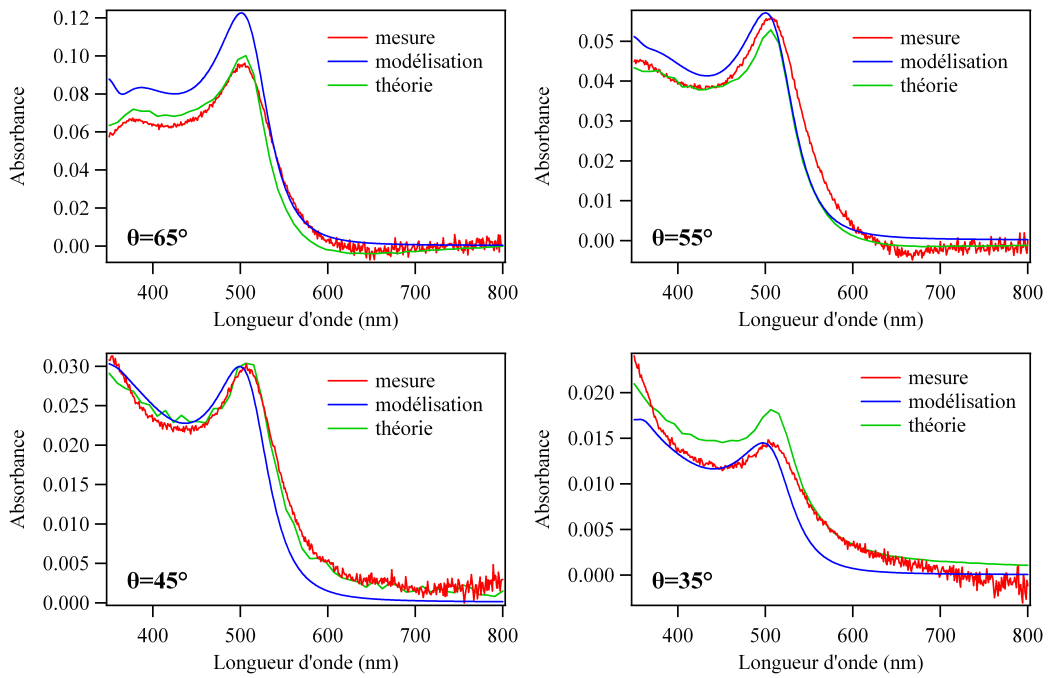


FIGURE 6.21 – Comparaison entre les mesures expérimentales (mesure en rouge), les résultats de la modélisation (modélisation en bleu) et les résultats des calculs de Jean-Paul Hugonin (théorie en vert) pour différents angles.

Il est donc intéressant de poursuivre cette collaboration qui permettra de mieux modéliser les résultats expérimentaux, même si dans un premier temps les résultats obtenus par une modélisation analytique simple rendent compte de l'état des échantillons.

6.3 Stabilité des dépôts de AuNPs dans le temps

Nous avons vu que pour un échantillon dont le taux d'agrégats ne change pas, l'amplitude est caractéristique de la densité de surface. Un ajustement permet alors de l'estimer. Une variation des propriétés d'agrégation se traduit par l'apparition du creux caractéristique avec une valeur non nulle de A_{800} . Avec ces critères, il est donc possible de suivre la morphologie de surface d'un échantillon au cours du temps par spectroscopie UV-visible. J'ai donc contrôlé le vieillissement

de trois échantillons (42-3, 42-8 et 42-2) trempés 30 minutes dans la solution de nanoparticules, avec et sans MUA, ayant subi différents types de traitements : mesures optiques non linéaires, c'est à dire une exposition simultanée aux sources visible et infrarouge, fonctionnalisation par un thiol. Entre chaque étape, les échantillons ont été conservés à température ambiante à l'abri de la lumière. Les spectres sont présentés à la FIGURE 6.22.

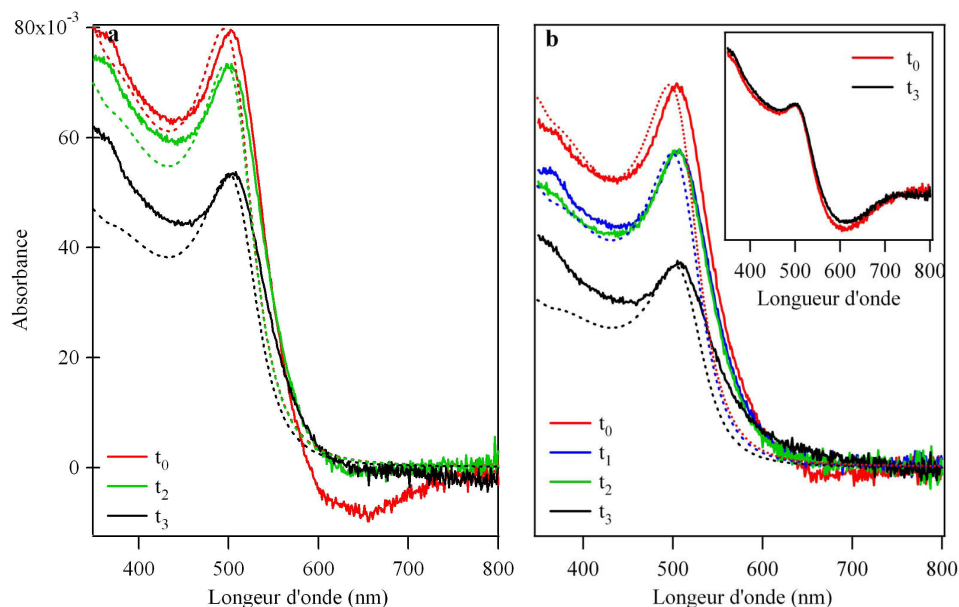


FIGURE 6.22 – Spectres UV-visible de deux échantillons types APTES (a : 42-3 et insert b : 42-2) et APTES/MUA (b : 42-8) à différentes étapes expérimentales résolues dans la TABLE 6.2 (modélisations de la partie 3.2 en pointillés).

Temps	42-8	42-3	42-2
t_0	après réalisation	après réalisation	après réalisation
t_1	après quelques jours et thiol		
t_2	après quelques jours et thiol et SFG (15h)	après quelques jours puis SFG (10h) et thiol et SFG (15h)	
t_3	après onze mois	après onze mois	après onze mois

TABLE 6.2 – Conditions expérimentales associées aux mesures UV-visible de la FIGURE 6.22.

On s'aperçoit que, sur une durée de l'ordre du mois, les échantillons présentent une bonne stabilité pour la répartition en nanoparticules quel que soit le traitement subi. Pour une échelle de temps plus longue, de l'ordre de l'année, la répartition en nanoparticules reste la même : ils restent isolés ou agrégés. Néanmoins, le nombre de nanoparticules diminue lorsque les échantillons ont subi des manipulations expérimentales (FIGURE 6.22 a, b) tandis que les échantillons restent

identiques lorsqu'ils sont simplement conservés à l'obscurité (FIGURE 6.22, insert). En conclusion, le protocole d'immobilisation des nanoparticules d'or sur le substrat de silicium a une longue stabilité dans le temps si l'échantillon ne subit pas d'agressions extérieures liées aux expériences.

De manière plus quantitative, pour l'échantillon 42-8 (FIGURE 6.22 b) juste après sa réalisation (t_0), la densité calculée en nanoparticules est de $12 \cdot 10^{10}$ AuNPs/cm². Après fonctionnalisation et sur une durée de l'ordre du mois (t_1 et t_2), on a une densité mesurée de $8,33 \cdot 10^{10}$ AuNPs/cm². Finalement, pour des temps plus longs, proches de l'année (t_3), on a une densité calculée de l'ordre de $3 \cdot 10^{10}$ AuNPs/cm². Pour l'échantillon 42-3 (FIGURE 6.22 a) juste après sa réalisation (t_0), la densité calculée en nanoparticules est de $12 \cdot 10^{10}$ AuNPs/cm². Après fonctionnalisation et sur une durée de l'ordre du mois (t_2), on a une densité mesurée de $9,86 \cdot 10^{10}$ AuNPs/cm². Finalement, pour des temps plus longs, proches de l'année (t_3), on a une densité calculée de l'ordre de $7,5 \cdot 10^{10}$ AuNPs/cm², ces mesures et estimations sont résumées sur la FIGURE 6.23.

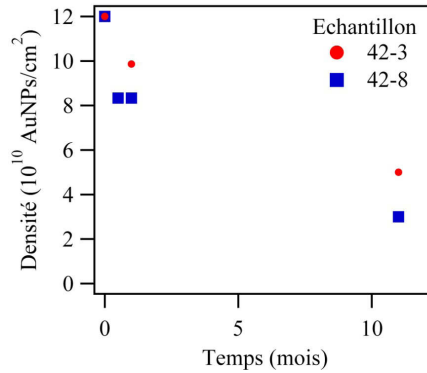


FIGURE 6.23 – Évolution de la densité en fonction du temps pour deux échantillons : 42-3 (ronds rouges) et 42-8 (carrés bleus).

J'ai démontré la très bonne adéquation entre la microscopie électronique (MEB) et la spectroscopie optique linéaire (UV-sibible) pour estimer la taille et la densité des nanoparticules (ρ) dans les interfaces Si/silanes/AuNPs/citrate. Je vais maintenant étudier la corrélation entre les signaux obtenus en optique linéaire et non linéaire en estimant de manière quantitative l'effet des nanoparticules, et plus précisément, celui du nombre de nanoparticules par unité de surface (ρ) sur la réponse optique non linéaire.

6.4 Densité et optique non linéaire

Pour comparer l'intensité des signaux moléculaires obtenus par SFG, il est important d'étudier des échantillons réalisés dans des conditions expérimentales similaires. Étant donné que la fonctionnalisation donne des résultats contrastés (chapitre 5) en fonction de la molécule utilisée et des échantillons, j'étudie l'effet de la densité en nanoparticules sur des échantillons non fonctionnalisés. Cela m'oblige à travailler sur des signaux plus faibles et moins résolus spectralement. En l'occurrence, les échantillons comparés en optique non linéaire sont les 42-3, 42-6, 42-11 et

42-12 qui représentent chacune des quatre familles définies TABLE 6.1. Pour ces échantillons, l'idée est de comparer l'intensité SFG vibrationnelle mesurée et le nombre de nanoparticules. La FIGURE 6.24 et la TABLE 6.3 résument les caractéristiques de ces échantillons.

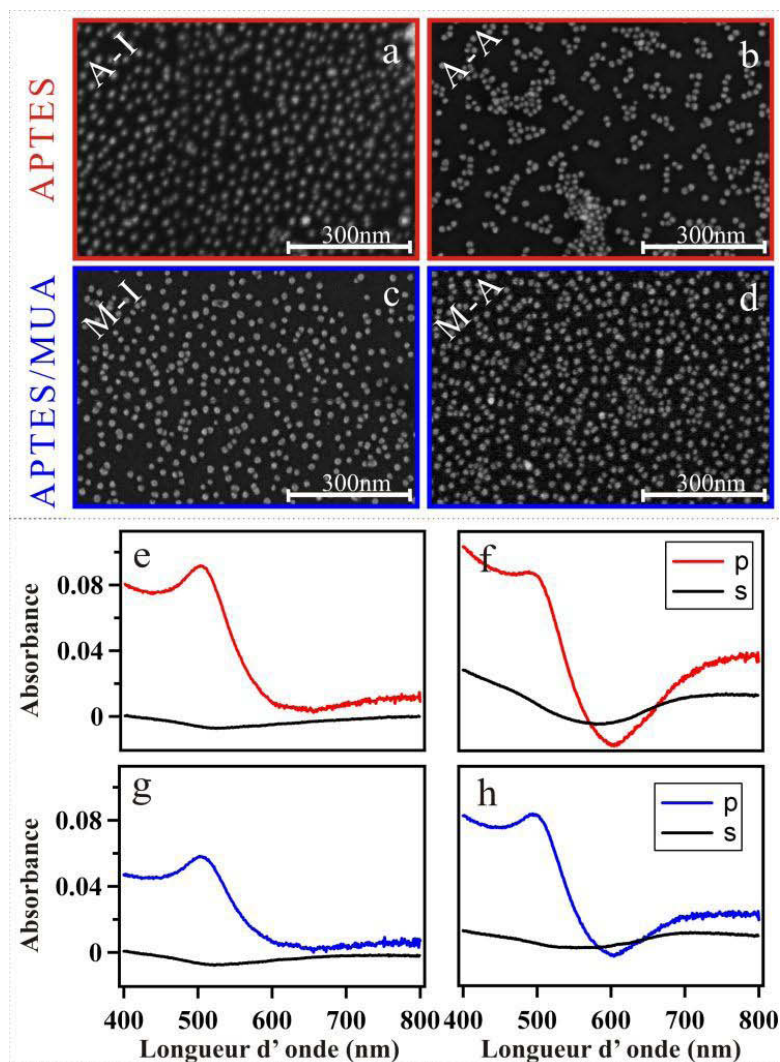


FIGURE 6.24 – Images MEB des surfaces de silicium après dépôt des nanoparticules sur l'APTES (rouge, haut) ou l'APTES/MUA (bleu, bas) pour des AuNPs isolées (gauche : a, c) et agrégées (droite : b, d). Mesures UV-visible (en polarisation s avec la sphère d'intégration (noir) et p à 55°) des surfaces de silicium après dépôt des nanoparticules sur l'APTES (rouge, haut) ou l'APTES/MUA (bleu, bas) pour des AuNPs isolées (gauche : e, g) et agrégées (droite : f, h).

Numéro	Silane	Greffage (min)	Catégorie	ρ (10^{10} AuNPs. cm^{-2})	D_m (nm)
42-3	APTES	30	A-I	9.86 ± 0.05	31.8 ± 0.1
42-6	APTES	60	A-A	11.6 ± 0.1	29.3 ± 0.1
42-11	APTES/MUA	60	M-I	9.63 ± 0.06	32.2 ± 0.1
42-12	APTES/MUA	60	M-A	14.1 ± 0.1	26.6 ± 0.1

TABLE 6.3 – Densité surfacique et distance moyenne pour les quatre échantillons considérés.

J'ai choisi la longueur d'onde visible incidente de 670 nm car les modes de vibration y apparaissent sous forme de pics sur les spectres SFG. Les vibrations sont donc facilement repérables et mesurables. Comme expliqué dans la partie 2.3, un spectre SFG est la somme tensorielle (dans l'espace complexe) des contributions du terme non-résonant provenant du substrat et du terme résonant provenant des molécules. Ici, le terme non-résonant trouve son origine dans le silicium et les nanoparticules ($\chi_{Si/Au}^{(2)}$) tandis que, comme nous l'avons montré au chapitre 5, le terme résonnant provient essentiellement de la réponse vibrationnelle des molécules d'APTES ($\chi_{org}^{(2)}$). Bien que la contribution de $\chi_{Si/Au}^{(2)}$ soit faible à 670 nm, la variation de sa valeur en fonction de la densité produit des formes d'interférences différentes. En comparant les spectres SFG obtenus (FIGURE 6.25), on observe que cette contribution résonante est plus intense lorsque les nanoparticules sont agrégées.

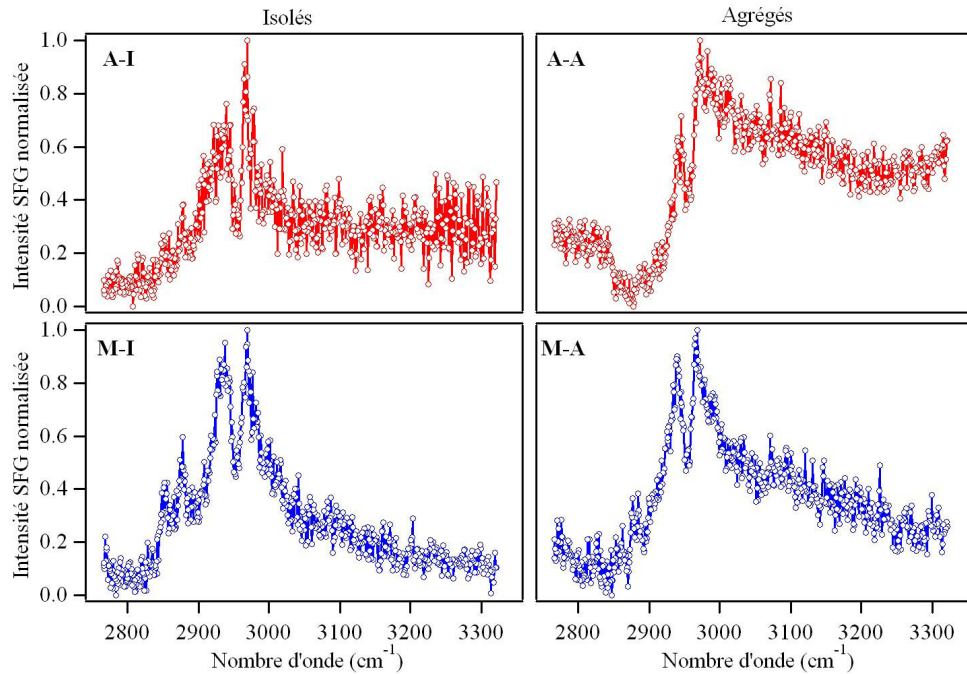


FIGURE 6.25 – Spectres SFG des quatre échantillons de la TABLE 6.3 avec (bas) et sans MUA (haut) avec des nanoparticules isolés (gauche) ou agrégés (droite). Les intensités absolues sont normalisées à 1.

Afin de quantifier le lien entre intensité SFG et ρ pour chaque échantillon, j'ai estimé le rapport des intensités non-résonante et résonante (NR/R). Pour le terme résonant, j'ai considéré l'intensité du mode de vibration le plus intense (I_{org}) correspondant au CH_3 antisymétrique à 2978 cm^{-1} . Pour le terme non résonant, j'ai calculé la valeur moyenne de l'intensité SFG (I_{NR}) obtenue à 3100 cm^{-1} , soit loin de tous mode de vibration (voir chapitres 2 et 5). Il est alors possible de déterminer le rapport NR/R ($\equiv \frac{I_{NR}}{I_{org}}$). En calculant ce rapport, on s'affranchit des limites expérimentales et théoriques telles que la puissance et la stabilité des sources, la taille et la focalisation des faisceaux incidents, la modification des valeurs de facteurs de Fresnel et des facteurs d'amplification des champs locaux dus à la répartition et au nombre de nanoparticules.

Les pré-facteurs dans l'intensité SFG (ÉQUATION (2.34)) vont se compenser lors de la division de la contribution du terme non résonant (Si+Au) et du terme résonant (org). Le terme (Si+Au) est proportionnel au carré de la densité surfacique en nanoparticules ρ . Le terme résonant est quant à lui proportionnel au carré de la densité surfacique moléculaire ρ_{org} . Le rapport NR/R est alors proportionnel à $(\rho/\rho_{org})^2$. En considérant que tous les échantillons ont une structure chimique équivalente, c'est-à-dire que les structures des groupements ethoxy, sources majoritaires du pic à 2978 cm^{-1} , restent quasi-constantes pour tous les échantillons, il est possible d'émettre l'hypothèse que ρ_{org} est constant pour toutes les sous-couches de silanes, modifiées ou non par le MUA. Ainsi, on s'attend à avoir une loi de proportionnalité entre ρ^2 et (NR/R).

J'ai déterminé, dans la première partie de ce chapitre, la densité en nanoparticules pour l'échelle microscopique (ρ) et un paramètre macroscopique proportionnel à cette densité (A_{505}).

Échantillon	$(A_{505})^2$	ρ ($10^{10} \text{ AuNPs.cm}^{-2}$)	ρ^2	NR/R
42-3	0.537	9.86	97.22	0.308
42-6	0.964	11.6	135.49	0.636
42-11	0.355	9.63	92.74	0.201
42-12	0.502	14.1	150.06	0.413

TABLE 6.4 – Rapport SFG NR/R pour une longueur d'onde incidente de 670 nm et densité de surface pour les quatre échantillons considérés.

Au regard des valeurs obtenues (TABLE 6.4), la proportionnalité n'est pas vérifiée pour ρ^2 . Mais ρ et A_{505} sont deux grandeurs donnant une estimation différente de la densité : ρ est une valeur moyenne calculée à partir des images MEB réalisées sur plusieurs zones de l'échantillon. C'est une grandeur locale. Sa distribution est aussi utile que sa valeur car elle permet d'estimer l'hétérogénéité de l'état de surface des échantillons. A_{505} est une grandeur macroscopique qui intègre directement l'hétérogénéité de la réponse optique sur le spot lumineux, de taille analogue à ceux utilisés en SFG. A_{505} est une grandeur plus directement comparable à NR/R que ρ .

La FIGURE 6.26 confirme la proportionnalité entre NR/R et $(A_{505})^2$. Il est important de remarquer que les études précédentes [119] ont déjà montré que la proportionnalité entre les intensités SFG et le carré de la densité surfacique n'était pas vérifiée. En effet, il faut prendre en compte le calcul des facteurs de Fresnel pour améliorer l'adéquation, mais la loi linéaire

reste approximative même après cette correction. Ici, la mesure de ρ par MEB est sensible aux fluctuations à l'échelle macroscopique. A contrario, A_{505} est la première étape pour l'intégration de l'hétérogénéité de la surface dans une quantité macroscopique et propose donc une meilleure estimation de la densité intégrée. Comme A_{505} est une mesure optique, elle prend en compte les contributions de réflectivité et fait le lien avec les intensités SFG. Étant donnée la grande variété des densités obtenues, il est intéressant d'avoir accès à une grandeur unique A_{505} mesurable rapidement et facilement qui décrit l'état du dépôt de nanoparticules.

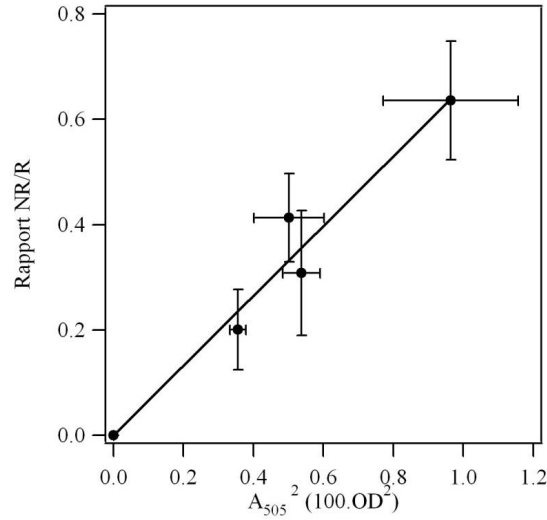


FIGURE 6.26 – Rapport NR/R en fonction de $(A_{505})^2$.

Finalement, la proportionnalité observée sur la FIGURE 6.26 est une preuve supplémentaire que la réponse SFG, moléculaire et non-résonante, est amplifiée via les propriétés plasmoniques des AuNPs. On remarque que, si la longueur d'onde visible (670 nm) est trop haute pour exciter le plasmon, la longueur d'onde SFG (≈ 560 nm) peut y parvenir. Par ailleurs, l'agrégation semble avoir peu d'effet sur cette amplification, ce qui pourrait paraître contradictoire avec les spectres de la FIGURE 6.25. Le niveau apparent du terme NR de l'échantillon 42-6 est essentiellement dû à la forte densité en nanoparticules plutôt qu'à l'agrégation. Ces observations trouvent leur origine dans les propriétés de la SFG elle-même. Comme le silicium a un indice de réfraction élevé (Annexe A), la contribution SFG en polarisation *ppp* est principalement la projection *zzz*, avec *z* perpendiculaire à la surface (Annexe D). Ainsi, les propriétés plasmoniques liées à l'amplification sont celles perpendiculaires à la surface. Lorsque l'agrégation des nanoparticules a lieu, le couplage a lieu dans le plan de l'échantillon et la composante parallèle à la surface est fortement affectée, tandis que la composante perpendiculaire subit seulement un léger décalage vers le bleu (chapitres 1 et 3). Ces effets sont déjà inclus dans A_{505} .

Ainsi, les propriétés optiques linéaires des échantillons sont correctement prises en compte par les paramètres A_{505} et A_{800} . Ces deux grandeurs sont liées d'une part à la densité et, d'autre part, reliées quadratiquement à la réponse SFG. Elles permettent de connaître de manière rapide la densité de surface et le taux d'agrégats, de prédire de façon rapide et précise la répartition en nanoparticules sur les échantillons. Il est alors possible de déterminer de manière qualitative et

quantitative l'allure des spectres SFG attendus pour une longueur d'onde visible de 670 nm. En effet, avec la valeur de A_{800} , on détermine le caractère isolé ou agrégé. Lorsque l'échantillon est dans la catégorie isolé, les vibrations apparaissent sous forme de pics. Dans le cas des échantillons agrégés, la contribution non-résonante augmente et les vibrations s'apparentent à des profils dérivés. Dans le cas des échantillons mixtes, l'allure est intermédiaire. Ensuite, en connaissant la valeur de $(A_{505})^2$ et la loi d'évolution de la FIGURE 6.26, on en déduit la valeur du rapport NR/R. En estimant la valeur du non-résonnant d'après l'allure attendue, on retrouve une estimation de l'intensité SFG pour le mode de vibration d'élongation antisymétrique du CH_3 .

J'ai pu vérifier que cette prédiction de l'allure et de l'intensité des spectres SFG fonctionne correctement sur deux échantillons tests appelés α et β (FIGURE 6.27). Ces deux échantillons sont composés de Si/APTES/AuNPs/DDT. La silanisation a été réalisée en solvant méthanol dans les conditions optimales. La fonctionnalisation au DDT a duré 24 heures avec une concentration de $10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$. Je vais donc comparer des spectres d'échantillons fonctionnalisés au DDT avec un modèle développé pour une fonctionnalisation citrate et regarder si le modèle reste utilisable.

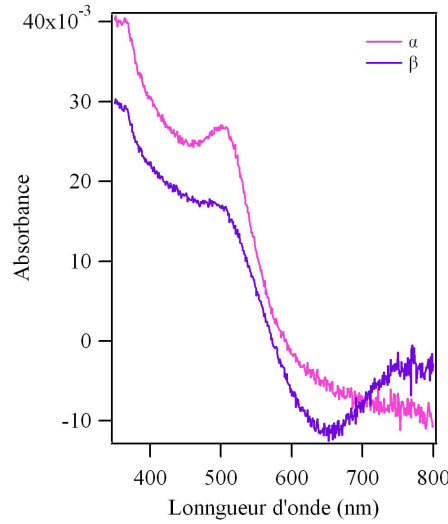


FIGURE 6.27 – Spectres UV-visible de deux échantillons tests.

Grâce à ces mesures, il est possible de déterminer les paramètres pertinents et d'en déduire les caractéristiques attendues. Ces données sont résumés dans la TABLE 6.4.

Échantillon	A_{505}	A_{800}	NR/R	Catégorie	Allure	NR (mV)	I_{SFG} (mV)
α	38	0	0.097	isolé	pic	1	10
β	28	9	0.053	mixte	dérivé	2-3	n.c

TABLE 6.5 – Caractéristiques des échantillons tests. n.c pour non calculable car on s'éloigne de notre gamme étalon.

Afin de confronter ces prédictions avec le comportement en optique non linéaire, des spectres SFG ont été réalisés à 650 nm. Cependant, les valeurs prédictives sont obtenues pour une longueur

d'onde de 670 nm. On observe sur les spectres (FIGURE 6.28) bien des pics pour l'échantillon α , des profils dérivés pour l'échantillon β et l'intensité estimée pour α est du bon ordre de grandeur.

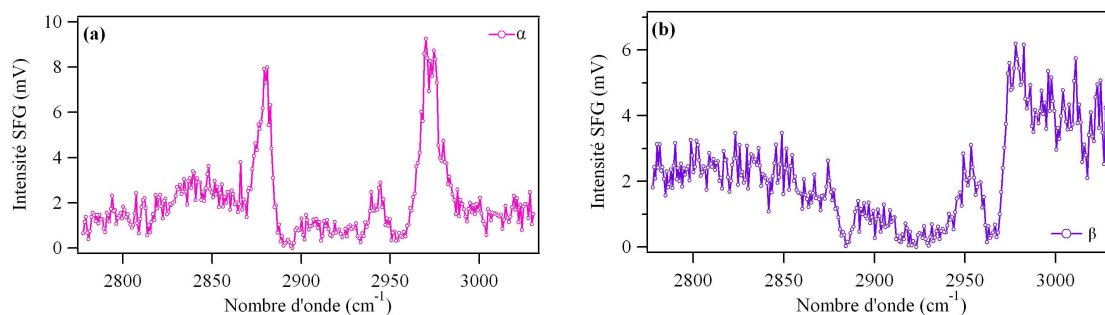


FIGURE 6.28 – Spectres SFG des échantillons tests à 650 nm : (a) α et (b) β .

Ainsi, la connaissance des propriétés optiques linéaires permet bien de prédire le comportement optique non linéaire SFG dans la gamme spectrale rouge malgré des protocoles chimiques, une longueur d'onde visible et des molécules à la surface des nanoparticules différents.

Chapitre 7

Réponse optique non linéaire des interfaces Pt/thiols, Au/thiols et Si/silanes/AuNP/thiols

Nous avons étudié dans les chapitres précédents la structure chimique des échantillons, leur stabilité dans le temps, la caractérisation des dépôts de nanoparticules ainsi que l'influence de la densité d'AuNPs sur les signaux optiques non linéaires. Il reste à comprendre l'influence de la résonance plasmon des nanoparticules sur la réponse optique moléculaire du signal de génération de fréquence somme. Comme la résonance plasmon de surface se situe dans le visible, on s'attend à voir une évolution du comportement des termes non-résonant $\chi_{Au/Si}$ et résonant χ_{org} en fonction de ce paramètre. La variation du terme non résonant combine deux origines : dépendance intrinsèque de $\chi^{(1)}$ et $\chi^{(2)}$ de l'or et du silicium vis-à-vis de la longueur d'onde, cette dernière pouvant être couplée à une variation du champ local due à l'excitation du plasmon. Celle du terme résonant ne peut avoir comme origine que l'effet du plasmon.

Le but de ce chapitre est d'évaluer quantitativement ces grandeurs en fonction de la longueur d'onde visible afin de les relier à la composition des échantillons étudiés. Je comparerai le cas des nanoparticules d'or (7.1) à celui de substrats plans de platine (7.2) et d'or (7.3).

Pour rappel, les métaux de transition présentent des transitions électroniques entre la bande de valence (d) et de conduction (s) (FIGURE 1.8). L'énergie mise en jeu (TABLE 1.1) est dans l'infrarouge, le visible ou le proche UV, selon le métal. Pour l'or, cette transition s'étend de 620 nm à l'ultraviolet. Pour le platine, les couches s et d ne sont pas pleines et cette transition, maximale dans l'infrarouge, est faible.

Comme établi dans le chapitre 2, l'intensité SFG détectée et mesurée est reliée à la susceptibilité effective de l'échantillon (relations 2.34 et 2.47). Pour des raisons de commodité et de lisibilité, je calculerai et tracerai la quantité $\left| \chi_{norm}^{(2)} \right|^2$ définie par :

$$\left| \chi_{norm}^{(2)} \right|^2 = \frac{I_{SFG}^{mes} \cdot c^3 \cos^2 \theta_{SFG} \cdot 10^{-6}}{8\pi^3 \omega_{SFG}^2 P_{vis} P_{IR} K(\omega_{SFG})} \left| \chi_{eff}^{(2)} \right|^2 \quad (7.1)$$

Cette quantité, proportionnelle à la grandeur physique $\left| \chi_{eff}^{(2)} \right|^2$ qui nous intéresse, permet

d'obtenir toutes les informations qualitatives et quantitatives utiles en ajustant les données expérimentales avec une relation du type :

$$\left| \chi_{norm}^{(2)} \right|^2 = \left| A e^{i\varphi} + \sum_j \frac{B_j}{\omega_{IR} - \omega_j + i\Gamma_j} \right|^2 \quad (7.2)$$

L'effet de la longueur d'onde visible sur les signaux moléculaires est alors donné par la variation des amplitudes A , B_j et du déphasage φ puisque ω_j et Γ_j sont caractéristiques des modes de vibration moléculaires et donc indépendantes de la longueur d'onde visible pour un substrat donné. Les valeurs obtenues pour un type de substrat seront alors identiques pour tous les spectres SFG. Comme on a uniquement accès à la norme au carré, seul l'ajustement des résultats expérimentaux permet d'obtenir φ , le déphasage entre les molécules et le substrat. Il module en quelque sorte le couplage entre la réponse des molécules et la réponse du substrat. C'est le facteur d'interférence entre les contributions non linéaires du substrat et de l'adsorbat. La réponse du substrat évolue avec la longueur d'onde visible et influence l'allure des spectres obtenus. Je vais déterminer ces cinq paramètres (B_j pour trois vibrations, A et φ) de manière expérimentale pour le platine, l'or et les nanoparticules d'or déposées sur du silicium et fonctionnalisées par le dodécane-thiol (DDT).

En pratique, les faisceaux visible et infrarouge sont convergents et focalisés à proximité de l'échantillon. Cette focalisation est contrôlée pour limiter la détérioration des échantillons. Lorsque la longueur d'onde visible change, la divergence, la position du waist et donc le diamètre du faisceau sortant de l'OPO visible varient légèrement. J'ajuste donc la puissance visible au point échantillon en variant l'ouverture d'un diaphragme en amont de la lentille de focalisation. J'ai fait le choix de maintenir la puissance moyenne constante à $11 \pm 1 \text{ mW}$.

7.1 Effet de la présence des nanoparticules

7.1.1 Données expérimentales

Pour étudier l'effet de la longueur d'onde visible sur les spectres SFG, j'ai choisi un échantillon présentant les meilleures caractéristiques possibles avec une fonctionnalisation au DDT réussie. Cela se traduit par des pics fins et bien résolus qui se détachent de façon claire du fond produit par l'APTES et le citrate. L'obtention de nanoparticules isolées se traduit par une résonance plasmon unique et l'absence apparente de la résonance due au couplage à plus haute longueur d'onde. Un échantillon de la série LRS réunit ces qualités : le 42-8. Il constituera donc mon modèle pour ce chapitre.

La FIGURE 7.1 présente la série de spectres SFG de l'échantillon 42-8 pour 20 longueurs d'onde visibles ainsi que la courbe de réflectivité visible correspondante. En comparant l'absorbance de la solution colloïdale avec celle de l'échantillon, on observe une descente abrupte dans la queue à basse énergie du pic de la résonance plasmon de surface (flèche sur la FIGURE 7.1.c.). Cette différence peut être attribuée à une contribution faible des agrégats (négative, en creux).

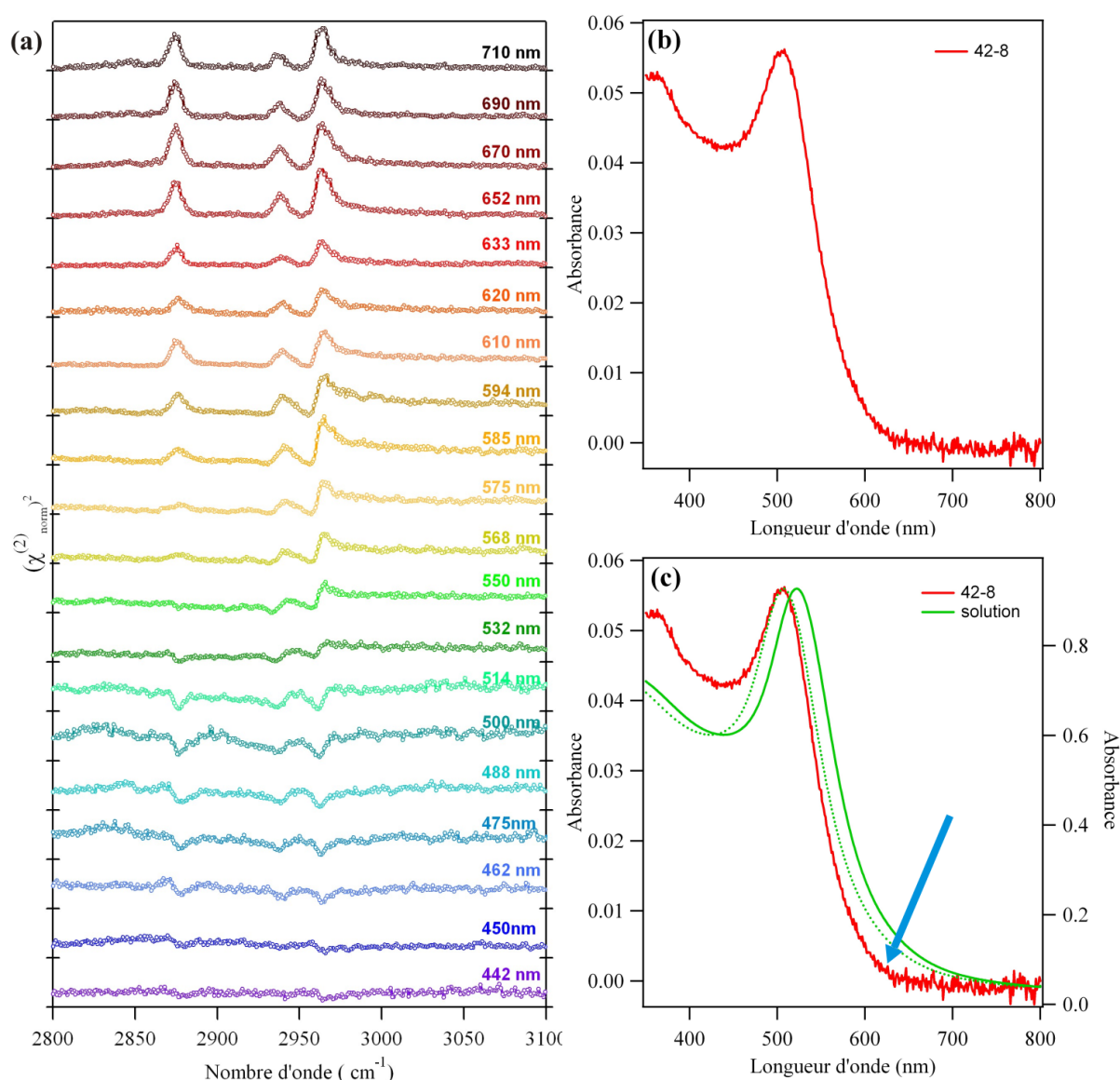


FIGURE 7.1 – (a) Spectres SFG d’un échantillon Si/MUA/AuNPs/DDT (42-8) pour 20 longueurs d’onde incidentes visibles, à une échelle SFG identique; (b) Absorbance de l’échantillon; (c) Comparaison avec l’absorbance de la solution colloïdale utilisée pour le greffage dans les conditions standards définies au chapitre 4. La flèche bleue indique les différences entre les comportements de la solution et de l’échantillon. La courbe en pointillée est l’absorbance de la solution décalée en longueur d’onde pour que la résonance plasmon de la solution coïncide avec celle de l’échantillon.

Concernant les spectres SFG, le premier résultat est l’absence apparente d’exaltation forte du signal dans la zone du plasmon de surface. Pour une exaltation f du champ local on s’attendrait à une amplification du signal moléculaire de f^2 (voire de l’ordre de f^4 si les deux longueurs d’onde visible et SFG sont concernées) et donc à des effets plus spectaculaires sur les spectres. Cela a d’ailleurs déjà été observé partiellement dans la littérature pour la seule étude publiée utilisant cette méthode, mais avec des cylindres d’or relativement grand (70 nm de diamètre et 140 nm de

hauteur) déposés sur de l'or ou du platine [142]. La présence du substrat métallique a différents effets : un effet miroir avec augmentation des propriétés plasmoniques et une fonctionnalisation moléculaire aussi bien sur la surface que sur les nanostructures.

Cette remarque amène deux conclusions. Premièrement, cela signifie que seul un ajustement des courbes peut permettre d'extraire les paramètres B_j et d'étudier leur évolution en fonction de la longueur d'onde visible, ce qui sera le critère d'une amplification par couplage au plasmon de surface. Nous verrons plus loin que cette tâche est délicate. Deuxièmement, nous nous sommes placés pour ces expériences dans le cas le plus défavorable de couplage au plasmon de surface. Les méthodes amplifiées utilisées en routine comme le SERS cherchent à maximiser le facteur d'exaltation à tout prix. Leur but est essentiellement chimique, à des fins de détection ou de cartographie [65, 67, 143]. L'effet en longueur d'onde est donc rarement étudié, sauf dans les toutes premières études de la part des équipes de physiciens qui développent spécifiquement les substrats amplificateurs [144]. Nous avons privilégié une approche différente concernant la SFG. Notre but n'était pas de maximiser l'amplification à tout prix, mais bien de mesurer, comprendre et éventuellement modéliser le couplage entre le plasmon de surface et la réponse non linéaire moléculaire. Nous avons donc choisi de simplifier au maximum la composition des échantillons de façon à obtenir une interprétation la plus cohérente possible des effets observés :

- de petites particules pour privilégier la réponse plasmonique dipolaire, aisément modélisable en optique linéaire. Ce faisant, nous nous sommes privés d'une part importante de l'exaltation due à la taille des grosses particules (entre 50 et 100 nm de diamètre) généralement utilisées en spectroscopie vibrationnelle. Il faut noter cependant que ce travail, et ceux qui l'ont précédé dans l'équipe, montrent que la SFG est l'une des rares techniques permettant de réaliser une spectroscopie vibrationnelle résolue à la surface de petites particules ;
- de faibles densités et des particules isolées, pour les mêmes raisons. Cela minimise la densité de points chauds qui exaltent l'amplitude du champ électrique : ils constituent la source de l'effet SERS sur des surfaces nanostructurées. Dans le cas de substrats à base d'or communément utilisés en SERS (le Klarite par exemple [145, 146]), la ou les résonances plasmon apparaissent souvent au-delà de 600 nm. Cela limite leur application en configuration temporelle de SFG picoseconde comme la nôtre. Les montages femtoseconde utilisant un laser visible à 800 nm sont plus appropriés ;
- des molécules connues et formant des couches auto-assemblées très stables sur l'or, avec une fonction chimique terminale aisément mesurable par SFG. Nous nous sommes donc privés des molécules étalon du SERS (chromophores ou molécules physisorbées de type pyridine, pour lesquelles l'amplification SERS est bien plus grande qu'avec des alcanethiols). Notons tout de même que, au vu des résultats précédents sur la stabilité chimique des couches auto-assemblées de DDT et de thiophénol, on peut douter que des molécules faiblement liées comme la pyridine ou la rhodamine 6G puissent rester stables suffisamment longtemps pour enregistrer 20 spectres, comme ci-dessus (environ 10 heures sous faisceau).

Ces considérations expliquent pourquoi le couplage au plasmon n'est pas visible de façon

spectaculaire sur les courbes : le facteur d'amplification du champ électrique local pour des petites sphères d'or isolées ne dépasse pas quelques unités (voir Chapitre 1). De plus, nous sommes confrontés à un autre problème lié à la présence du signal SFG non résonant. Son amplitude augmente lorsqu'on descend en longueur d'onde vers le bleu et le violet, ce qui modifie considérablement les figures d'interférence et ne permet pas d'estimer les amplitudes résonantes à l'œil, comme c'est d'ailleurs le cas général pour la SFG [79]. De nouveau, seul un ajustement permet de résoudre cet effet d'interférence. Enfin, ce non résonant peut également être exalté par couplage plasmonique, comme discuté dans l'introduction de ce chapitre. Dans ce cas, l'exaltation du signal résonant est noyée dans celle du non résonant. Un ajustement mathématique est nécessaire, mais également un étalonnage précis de la réponse du montage expérimental en fonction de la longueur d'onde SFG produite (monochromateur principalement). Dans cette optique, une simple estimation des réponses combinées des photomultiplicateurs et des réseaux du monochromateur est une première étape qui ne suffit plus, surtout lorsque le facteur d'amplification est faible comme c'est le cas ici.

Pour pallier à ces questions ouvertes, il était prévu de réaliser des expériences complémentaires lors de la troisième année de ma thèse : 1) série de spectres SFG en fonction de la longueur d'onde visible d'un échantillon lors des différentes phases de réalisation : Si seul, Si/APTES, Si/APTES/AuNP, Si/APTES/AuNP/DDT dans le but de séparer clairement les contributions résonantes et non résonantes et d'évaluer l'effet du plasmon sur la contribution non résonante ; 2) étalonnage expérimental de la réponse de la chaîne de détection sur les voies du signal et de la référence en fonction de la longueur d'onde SFG. Ces deux points, qui nécessitent un montage expérimental au maximum de ses capacités (intensités stables des sources OPO, OPO visible complètement automatisé) n'ont malheureusement pas pu être menés à bien avant la rédaction de ce manuscrit en raison d'un comportement erratique du laser source vanadate.

7.1.2 Analyse des données

Avant d'étudier les courbes de la FIGURE 7.1 en utilisant un ajustement sur l'équation 7.2, on peut faire une première remarque qualitative. Lorsque le faisceau visible varie de 710 à 442 nm, la longueur d'onde SFG varie de 587 à 391 nm (pour un nombre d'onde infrarouge de 2950 cm^{-1}). Si l'on regarde les courbes de réflectivité du chapitre 3, on se rend compte qu'en présence d'agrégats à la surface, la fenêtre spectrale présentant une activité plasmonique (plasmon des nanoparticules isolées + plasmon des agrégats) s'étend en gros de 480 à 700 nm. Cela signifie que, sauf pour les derniers spectres enregistrés à la plus haute énergie (dans le bleu), au moins l'un des deux faisceaux peut toujours entrer en résonance avec le plasmon de surface (moyennant une combinaison de polarisation adéquate que l'on retrouvera dans l'une des quatre possibilités offertes par les expériences en *ppp* : *xxz*, *xzx*, *zxx*, *zzz*, où le plasmon des agrégats est excité suivant *x*). L'exaltation, si elle existe, est donc potentiellement présente sur presque toute la gamme. Certes l'échantillon choisi présente un taux d'agrégats très faible, comme en témoigne sa réponse plasmonique. Cependant, la courbe UV-visible ne permet pas d'exclure formellement la présence d'agrégats, comme en témoigne la comparaison avec la courbe des particules en solution, qui suggère l'existence d'une contribution négative due aux agrégats même sur cet échantillon

(FIGURE 7.1.c).

Il est donc intéressant de noter que les résonances sont visibles de façon nette sur toute la gamme, sauf sur les spectres à plus haute énergie. Dans cette zone, ils semblent disparaître alors même que le signal résonant augmente. Même si l'on ne peut exclure un effet d'interférence (analogue au cas classique [78] d'une résonance d'amplitude $2\Gamma A$ et déphasée de 90° par rapport à un non résonant A , que l'on retrouve ici dans la courbe à 550 nm), et même si la modélisation par $K(\omega_{SFG})$ ne prend pas complètement en compte la chute de l'efficacité de la chaîne de détection dans cette zone, il semble bien que le signal résonant disparaît lorsqu'aucun des deux faisceaux en jeu ne peut exciter la résonance plasmon de surface. Cela semble montrer que celle-ci a bien un effet sur les intensités résonantes, ce qui est le but recherché. Par ricochet, cela tend à montrer que, si l'on réussit à mesurer des vibrations moléculaires à la surface des nanoparticules depuis une dizaine d'années à la longueur d'onde visible fixe standard de 532 nm, c'est probablement parce que celles-ci sont systématiquement exaltées par le plasmon de surface et qu'on ne les aurait pas mesurées dans le cas contraire.

La question que l'on peut alors se poser est la suivante : les ajustements des courbes vont-ils permettre de montrer et de quantifier cet effet ? J'ai donc passé un temps très conséquent à travailler sur l'ajustement des courbes des différentes séries de spectres SFG de la série LRS. Cela peut paraître surprenant, mais la première conclusion après ce travail, c'est qu'il n'est pas possible de trouver simplement des jeux de paramètres d'ajustement qui permettent de rendre compte de l'ensemble des courbes de façon cohérente. Pire, pour un certain nombre de courbes, l'ajustement par l'équation théorique (7.2) n'est tout simplement pas possible de façon satisfaisante. Cela est dû à des causes déjà évoquées : présence du non résonant qui crée une figure d'interférence pour chaque résonance, résonances qui se convoluent également entre elles dans le spectre ; présence d'autres résonances dans cette gamme (issues de l'APTES et du citrate), d'amplitude plus faible mais inconnue, de largeur et de déphasage différents de ceux du DDT ; présence de signaux additionnels non constants (voir FIGURE 5.18) ; multiplicité des jeux de paramètres permettant de rendre compte plus ou moins correctement d'une courbe expérimentale. La phase du non résonant n'est pas connue a priori, de même que les éventuels déphasages entre modes de vibration de la sous-couche, du citrate et des thiols. Lorsqu'on analyse un spectre de Si/Silane/AuNPs/DDT, il faut considérer les trois pics du méthyl (les plus intenses), les deux pics du méthylène (en principe négligeables pour une fonctionnalisation au DDT réussie et un échantillon frais), ainsi que les six pics, de phases différentes, présentés sur les FIGURES 5.16 et 5.25, dont la plupart ont des fréquences de résonance proches, mais pas forcément égales, de celles des thiols. De la même façon, il n'a pas été possible de réaliser un ajustement cohérent d'une série de spectres SFG d'un échantillon non fonctionnalisé Si/Silane/AuNPs (FIGURE 7.2), principalement en raison du comportement de la contribution non résonante, même en ajoutant une contribution analogue à celle de la FIGURE 5.19. Plus précisément, il est possible d'ajuster indépendamment les parties gauche ou droite des spectres, mais le raccordement (la partie centrale) n'est pas cohérent. Tout se passe comme si l'amplitude et la phase du non résonant n'étaient pas constants d'un bout à l'autre d'un spectre. En résumé, le nombre de paramètres inconnus est trop important et les distorsions trop fortes pour parvenir à un ajustement correct.

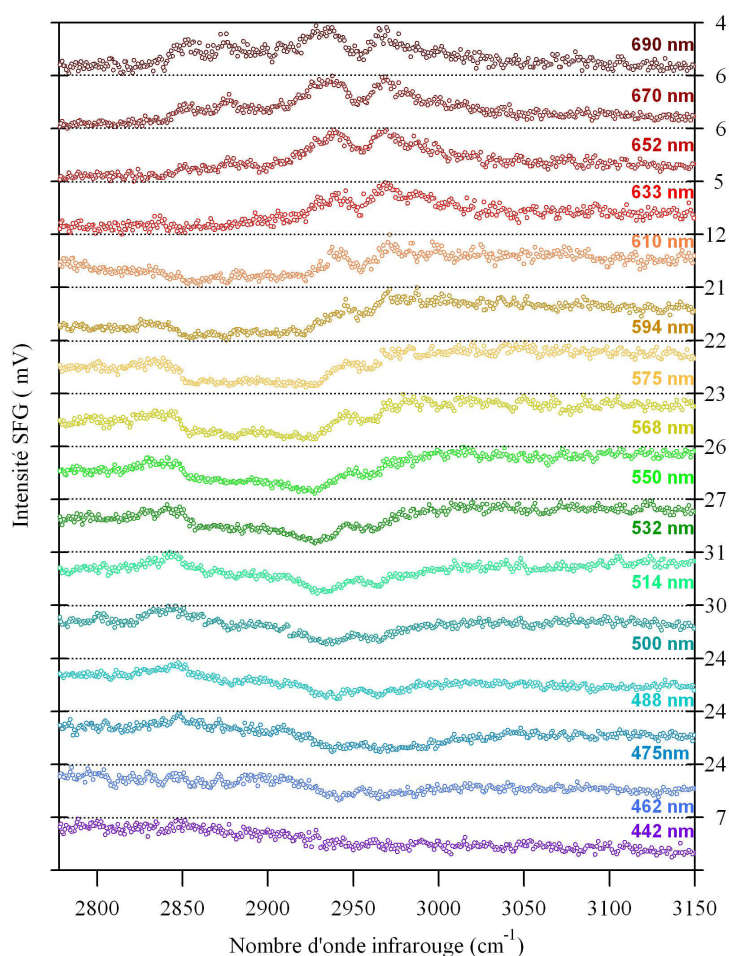


FIGURE 7.2 – Spectres SFG d'un échantillon Si/MUA/AuNPS (42-11) pour 16 longueurs d'onde visible.

Dans ces conditions, et malgré tous mes efforts, il n'est pas possible d'avancer plus loin dans l'analyse des données en s'appuyant sur des paramètres fiables pour tous les échantillons. Je présente néanmoins les paramètres d'un ensemble d'ajustements des vingt courbes précédentes sur la FIGURE 7.3. Ces paramètres représentent ce qu'il est possible de faire de plus cohérent dans un cadre d'ajustements à trois résonances uniquement (c'est-à-dire concernant les trois vibrations du méthyle en négligeant les contributions des méthylènes ainsi que celles des molécules autres que le DDT).

On s'aperçoit dans un premier temps que le jeu de paramètres (A , B_j) obtenu permet de reproduire l'allure des données expérimentales. Ces ajustements sont évidemment dépendants du déphasage φ (FIGURE 7.4).

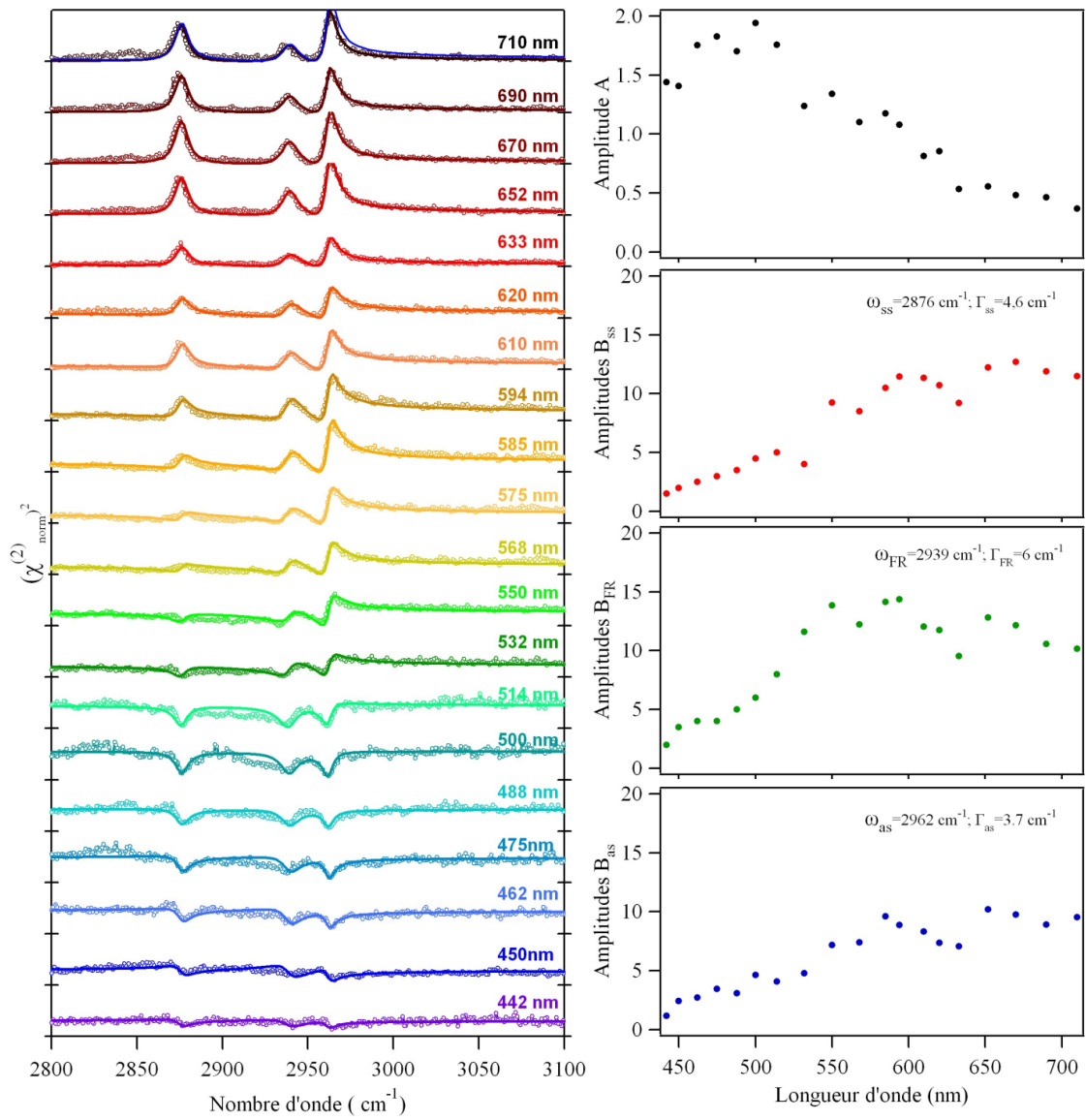


FIGURE 7.3 – Spectres SFG d'un échantillon Si/MUA/AuNPS/DDT (42-8) pour 20 longueurs d'onde et paramètres d'ajustement obtenus.

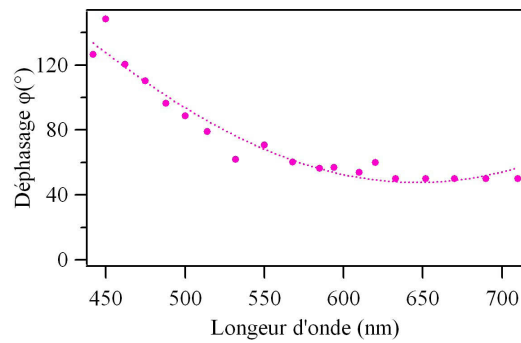


FIGURE 7.4 – Évolution du déphasage φ en fonction de la longueur d'onde visible incidente. La courbe en pointillés est un guide pour l'œil.

Les informations importantes apportées par ces ajustements sont :

- l'évolution du terme non résonant (A). On observe une diminution progressive d'un facteur 4 avec la longueur d'onde visible allant du bleu au rouge. Ce terme est dû à la somme des contributions de l'or et du silicium qui présentent des transitions électroniques dans le visible plus intenses dans le bleu-vert (interbandes de l'or). Lorsque l'énergie augmente, ces transitions sont excitées à l'énergie SFG et on obtient un signal non linéaire plus important. Le phénomène observé ici est à mettre en parallèle avec le comportement de l'or (partie 7.3).
- un comportement similaire pour les trois modes de vibration. Ici, contrairement au terme non résonant, les amplitudes résonnantes (B_{ss}, B_{as} et B_{FR}) augmentent avec la longueur d'onde. Il y a un facteur entre 5 et 7 (selon la vibration) entre le bleu et le rouge. On peut lister trois sources possibles de cette augmentation : la chaîne de détection, plus efficace à basse énergie ; l'influence des résonances plasmon des particules isolées et agrégées ; la réponse optique liée à la composition intrinsèque des échantillons, l'or et le silicium n'ayant pas la même réflectivité.
- la décroissance du déphasage de 90° du bleu au rouge. Ce déphasage est un terme complexe qui englobe les effets du silicium, des nanoparticules d'or, de la longueur d'onde visible, de la longueur d'onde SFG et de la sous-couche organique. Toutes ces contributions interfèrent et induisent des modifications du déphasage. Le choix de la valeur du déphasage entraîne des conséquences sur les valeurs des amplitudes. Par exemple, l'apparition de faibles modes de vibration CH_2 peut être artificiellement compensée par une modification de φ . Lorsque l'on fait l'hypothèse de négliger ces modes de vibrations afin de diminuer le nombre de jeux de paramètres mathématiquement envisageables, on fait le choix de ne pas ajuster exactement les données expérimentales mais de rendre compte au mieux du comportement. Ainsi, certaines valeurs de phase sont imposées à la main par l'expérimentateur en choisissant de ne pas compenser à outrance des effets que l'on néglige par ailleurs, comme ces modes de vibration CH_2 . Ces valeurs pourraient alors paraître arbitrairement orientées mais la cohérence des paramètres obtenus et le sens physique de ces données permettent de déterminer si ce jeu de paramètres est acceptable. Je présente donc ici un jeu de paramètres qui respecte ces critères.

En conclusion, le comportement de ces différents paramètres peut être analysé à la lumière du comportement de la chaîne de détection, de la réponse non linéaire de l'or et de la réflectivité des échantillons. Pour ce faire, je vais étudier dans les parties suivantes la réponse de la chaîne de détection grâce à l'étude d'une monocouche de thiols sur le platine (7.2), mener une étude comparable sur l'or plan (7.3) et modéliser les réponses non linéaires en calculant les facteurs de Fresnel (7.4).

7.2 Réponse optique non linéaire d'une interface Pt/thiols

Pour le platine, les longueurs d'onde visible ou SFG induisent faiblement des excitations électroniques dans le continuum de transitions interbandes. Le platine a donc une contribution

non linéaire faible et quasi-constante en fonction de la longueur d'onde visible. Les molécules de dodécane-thiol greffées sur la surface du platine produisent un signal non linéaire plutôt intense et sous forme de pics en raison de la faiblesse du non résonant. Il est donc un bon candidat pour l'étude de la robustesse de ma démarche d'analyse et l'estimation de l'efficacité de la chaîne de détection car on s'attend à un comportement quasi-constant du bleu au rouge.

En pratique, j'ai utilisé un monocristal (111) de platine, nettoyé à l'acétone, puis à l'éthanol afin de supprimer les impuretés présentes, chauffé ensuite au rouge à la flamme afin de s'assurer de l'organisation de surface [147]. La thiolation est réalisée de manière similaire aux échantillons composés de nanoparticules. On trempe durant 24h le monocristal dans une solution de dodécane-thiol à 10^{-3} M dans l'éthanol.

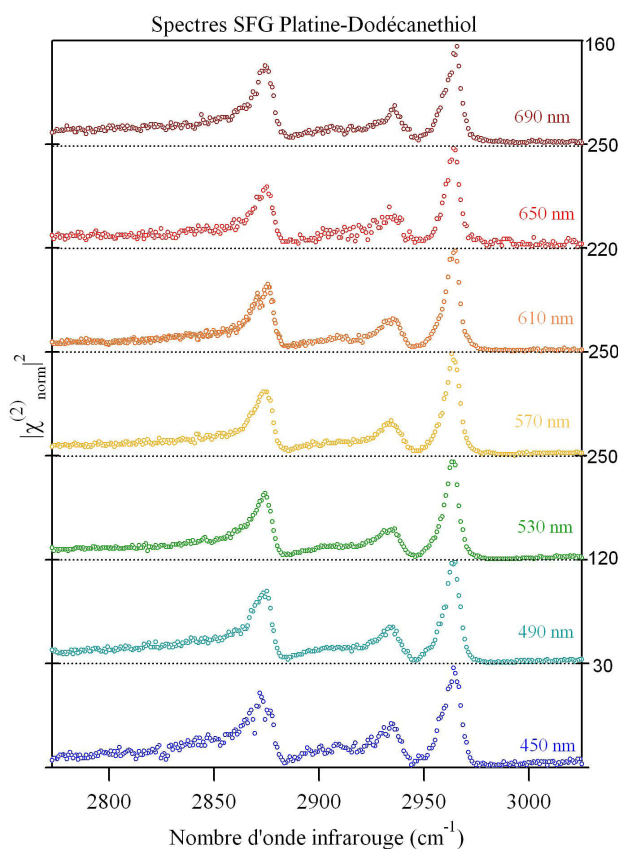


FIGURE 7.5 – Spectres SFG d'un échantillon Pt/DDT pour plusieurs longueurs d'onde visibles.

On observe sur la FIGURE 7.5 les trois modes de vibration attendus du CH_3 du DDT. Il apparaît que l'allure globale des spectres change très peu : seul le niveau absolu des signaux évolue. La contribution non résonante faible rend dissymétrique l'allure des vibrations. Il y a interférence avec les termes résonants.

Il est facile d'obtenir une cartographie de la susceptibilité non linéaire d'ordre 2 normalisée ($|\chi_{\text{norm}}^{(2)}|^2$) en fonction de la longueur d'onde visible et du nombre d'onde infrarouge (FIGURE 7.6). Cette cartographie (FIGURE 7.6) permet de visualiser en même temps l'évolution de l'intensité absolue et de la forme des modes de vibration. Pour les autres études (or et AuNPs), j'utiliserai

cette méthode pour présenter les spectres SFG obtenus.

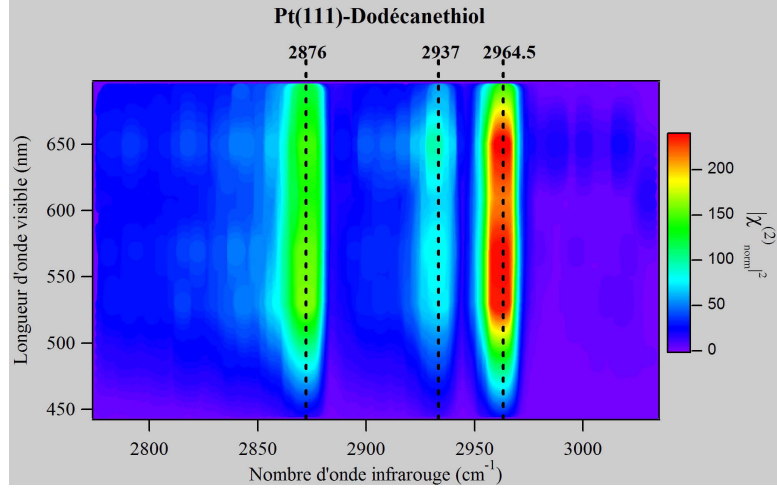


FIGURE 7.6 – Évolution du carré de la susceptibilité normalisée d'ordre 2 en fonction de la longueur d'onde visible incidente et du nombre d'onde infrarouge.

Dans le cas du platine, la forme des spectres en fonction de la longueur d'onde visible reste constante. Les spectres SFG obtenus présentent des pics intenses sur un fond non résonant faible et la cartographie permet de mieux visualiser les variations des spectres SFG. On observe alors sur la FIGURE 7.6 des signaux plus forts dans le rouge que dans le bleu. Il y a une augmentation d'un facteur 9 à 10 entre 450 et 650 nm. Sous l'hypothèse que $\chi_{NR}^{(2)}$ reste constant sur toute la gamme, ce comportement est alors lié à des facteurs expérimentaux au premier rang desquels figure la détection.

Il est possible de faire ressortir des données quantitatives en ajustant les données expérimentales (FIGURE 7.7) par la relation 7.2 avec $\varphi = 190^\circ$, $\omega_{ss} = 2876 \text{ cm}^{-1}$, $\omega_{FR} = 2937 \text{ cm}^{-1}$, $\omega_{as} = 2964.5 \text{ cm}^{-1}$, $\Gamma_{ss} = 4.6 \text{ cm}^{-1}$, $\Gamma_{FR} = 6 \text{ cm}^{-1}$ et $\Gamma_{as} = 3.7 \text{ cm}^{-1}$ (ss pour symétrique, FR pour Fermi et as pour antisymétrique).

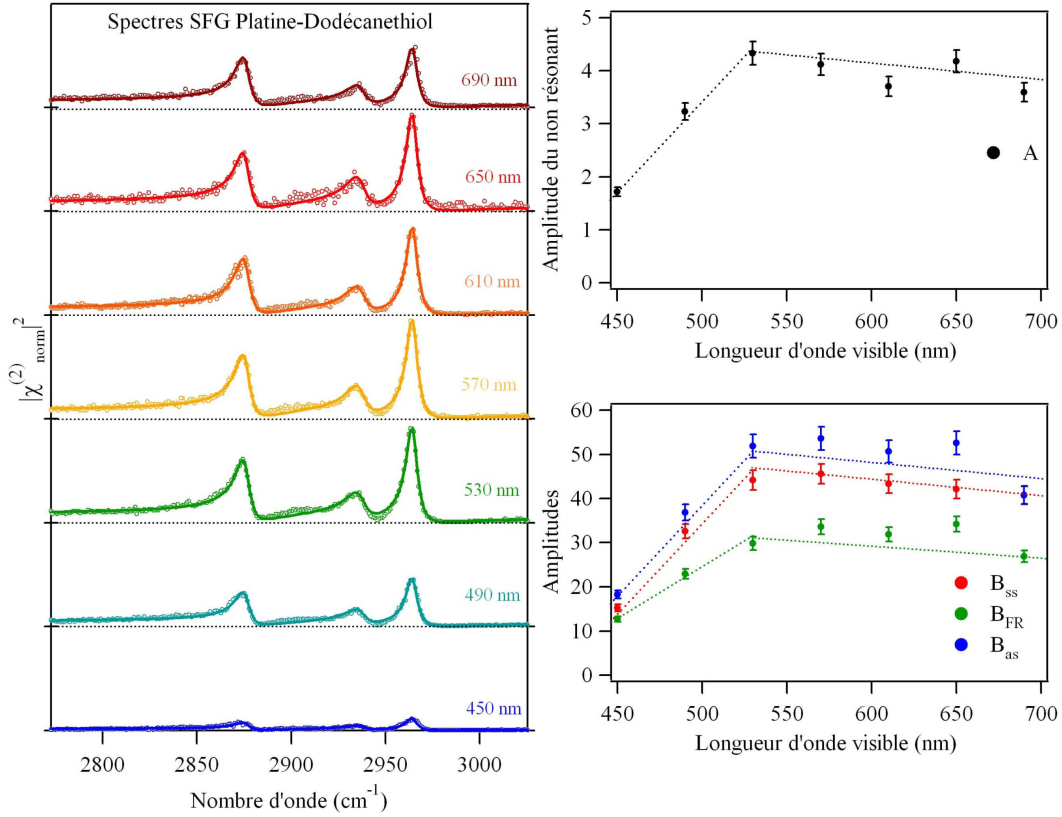


FIGURE 7.7 – Spectres SFG d'un échantillon Pt/DDT pour plusieurs longueurs d'onde visible à échelle SFG identique et paramètre d'ajustement obtenus.

J'ai ajusté toutes les courbes obtenues avec la même phase $\varphi = 190^\circ$, ce qui signifie que la longueur d'onde visible n'a pas d'effet sur la réponse du platine, comme attendu.

Sur la FIGURE 7.7 sont représentés les quatre paramètres de l'ajustement. Leur variation en fonction de la longueur d'onde visible est sensiblement la même : un plateau entre 530 et 700 nm et une décroissance entre 530 et 450 nm (on peut soupçonner une décroissance similaire vers le rouge). Ce type de comportement correspond bien à ce que l'on attend, que ce soit pour les miroirs en argent ou pour l'efficacité des réseaux. Il semble que la fonction $K(\omega_{SFG})$ peine à rendre compte de ce comportement.

L'effet de la longueur d'onde sur les signaux moléculaires est étudié en traçant le rapport B_j/A pour les trois modes de vibration en fonction de la longueur d'onde visible. Pour un non résonant constant, le calcul de ce rapport permet de s'affranchir des facteurs expérimentaux ($K(\omega_{SFG})$, puissances lasers incidentes et tailles des faisceaux) et d'atteindre au mieux la quantité $\chi_{eff}^{(2)}$.

En regardant l'évolution des rapports B_j/A (FIGURE 7.8), il est possible de dire que changer la longueur d'onde visible n'a aucun effet sur la réponse optique non linéaire du platine et des molécules qui y sont greffées. Il est à noter ici, que pour des raisons expérimentales, le bruit de fond n'a pas été mesuré. Compte tenu des intensités obtenues, on peut supposer que l'effet reste minime et que la cartographie obtenue reflète bien la réalité. Cependant, cela peut créer des petites variations résiduelles pour les rapports B_j/A qui peuvent expliquer les fluctuations observées sur la FIGURE 7.8.

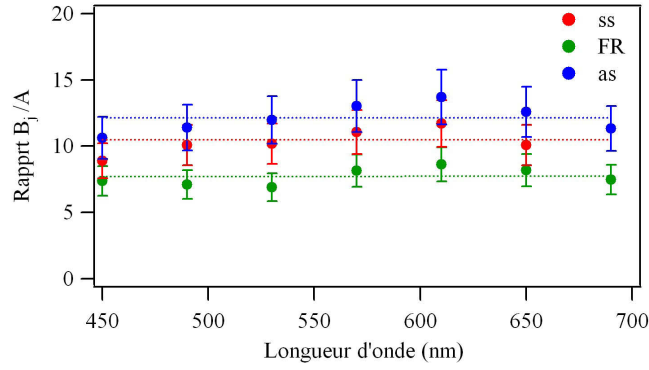


FIGURE 7.8 – Évolution des rapports B_j/A en fonction de la longueur d'onde visible incidente pour l'interface Pt/DDT.

Ces fluctuations se retrouvent sur la cartographie précédente (FIGURE 7.6). Après normalisation par A^2 (FIGURE 7.9), on retrouve une réponse homogène sur toute la gamme visible.

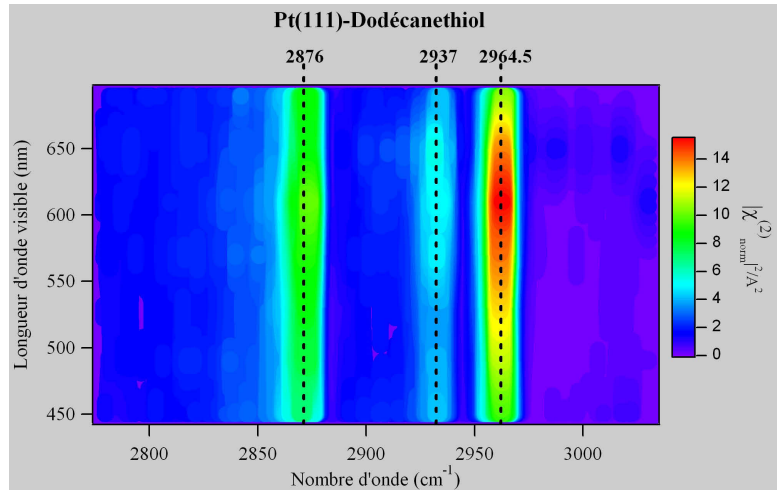


FIGURE 7.9 – Évolution du carré de la susceptibilité normalisée d'ordre 2 divisé par le terme non résonant au carré en fonction de la longueur d'onde visible incidente et du nombre d'onde.

Finalement, on en déduit que la chaîne de détection modifie l'amplitude des spectres obtenus d'un facteur de l'ordre de 9 entre le bleu et le rouge. Cette modification d'amplitude n'a pas d'effet sur l'allure des spectres SFG obtenus et se compense par la division des termes résonants par le terme non résonant. Il pourrait donc être intéressant d'utiliser ce travail sur le platine pour modéliser une fonction de réponse instrumentale sur toute la gamme. Cependant, les spectres de cette série ont été enregistrés après la modification de la chaîne de détection et le changement du monochromateur, contrairement aux données sur l'or plan (7.3) et sur les AuNPs. Elles ne sont pas utilisables directement pour normaliser les spectres SFG plus anciens. Une mesure quantitative de la réponse de la chaîne de détection (ancienne et actuelle) sera réalisée prochainement mais n'a pas pu être menée à bien avant la finalisation de ce manuscrit.

Nous venons d'étudier le cas simple de l'interface Pt/thiols et d'en déduire l'effet de la chaîne de détection et ses possibles corrections. Nous allons désormais regarder l'effet des transitions interbandes en réalisant une étude spectroscopique analogue sur l'or plan.

7.3 Effet des transitions interbandes : interface Au/thiols

Cette étude a été réalisée sur un échantillon type ArrandeeTM. Il s'agit d'un film d'or de 250 nm d'épaisseur déposé sur un substrat en verre avec une sous-couche d'accrochage de 2,5 nm de chrome. De même que pour le platine, un nettoyage à l'acétone puis à l'éthanol est réalisé avant le flamage à température modérée qui favorise une orientation majoritaire (111) de surface. La fonctionnalisation au DDT est réalisée par trempage dans une solution à 10^{-3} M dans l'éthanol durant 24h.

Les transitions interbandes de l'or ont lieu dans le visible. On s'attend donc à voir l'effet de ces dernières sur les spectres SFG obtenus (FIGURE 7.10) [148].

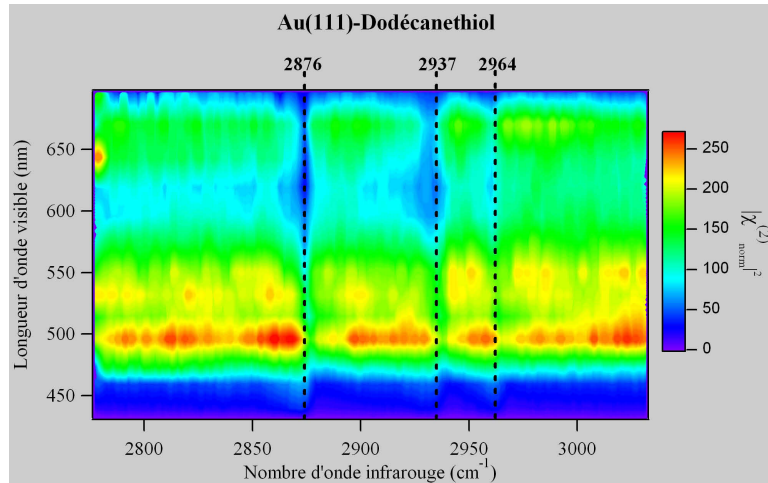


FIGURE 7.10 – Cartographie SFG d'une interface Au/DDT.

On observe les trois modes de vibration attendus du CH_3 sous forme de creux : la contribution de l'or est plus intense que celle des molécules. L'intensité due à l'or est globalement constante de 575 à 710 nm avec une valeur moyenne normalisée d'environ 150. Cette intensité augmente lorsque la longueur d'onde visible diminue. En dessous de 488 nm, les signaux mesurés sont faibles pour les mêmes raisons expérimentales et instrumentales que sur le platine.

Il est à noter que la diminution apparente d'intensité vers 630 nm provient principalement du fait que, pour cette longueur d'onde visible incidente, la SFG est générée et détectée vers 530 nm et qu'une faible quantité de lumière visible parasite issue de l'étage de doublage de fréquence est de ce fait détectée. Il faut alors filtrer la lumière incidente en amont et la puissance surfacique (intensité) diminue légèrement (voir le mode opératoire en introduction de ce chapitre).

Pour la réponse vibrationnelle, le contraste de couleurs semble constant lors de la variation de la longueur d'onde visible, on s'attend donc à avoir B_j/A quasi-constant. En outre, la position des

minima (modes de vibration) semble se déplacer par rapport à une valeur fixe. Cette observation, liée à un changement du déphasage φ et non de fréquence, explique l'allure des spectres SFG obtenus pour des valeurs de B_j/A données [79]. Il est alors envisageable d'extraire des données quantitatives en ajustant les spectres expérimentaux (FIGURE 7.11) par la relation (7.2) avec $\omega_{ss} = 2876 \text{ cm}^{-1}$, $\omega_{FR} = 2937 \text{ cm}^{-1}$, $\omega_{FR} = 2964 \text{ cm}^{-1}$, $\Gamma_{ss} = 4.6 \text{ cm}^{-1}$, $\Gamma_{FR} = 6 \text{ cm}^{-1}$ et $\Gamma_{as} = 3.7 \text{ cm}^{-1}$. Par ailleurs, en première approximation, les modes de vibration des CH_2 sont considérés comme négligeables. Cette approximation permet de limiter le nombre de paramètres ajustables mais n'enlève rien à la physique étudiée.

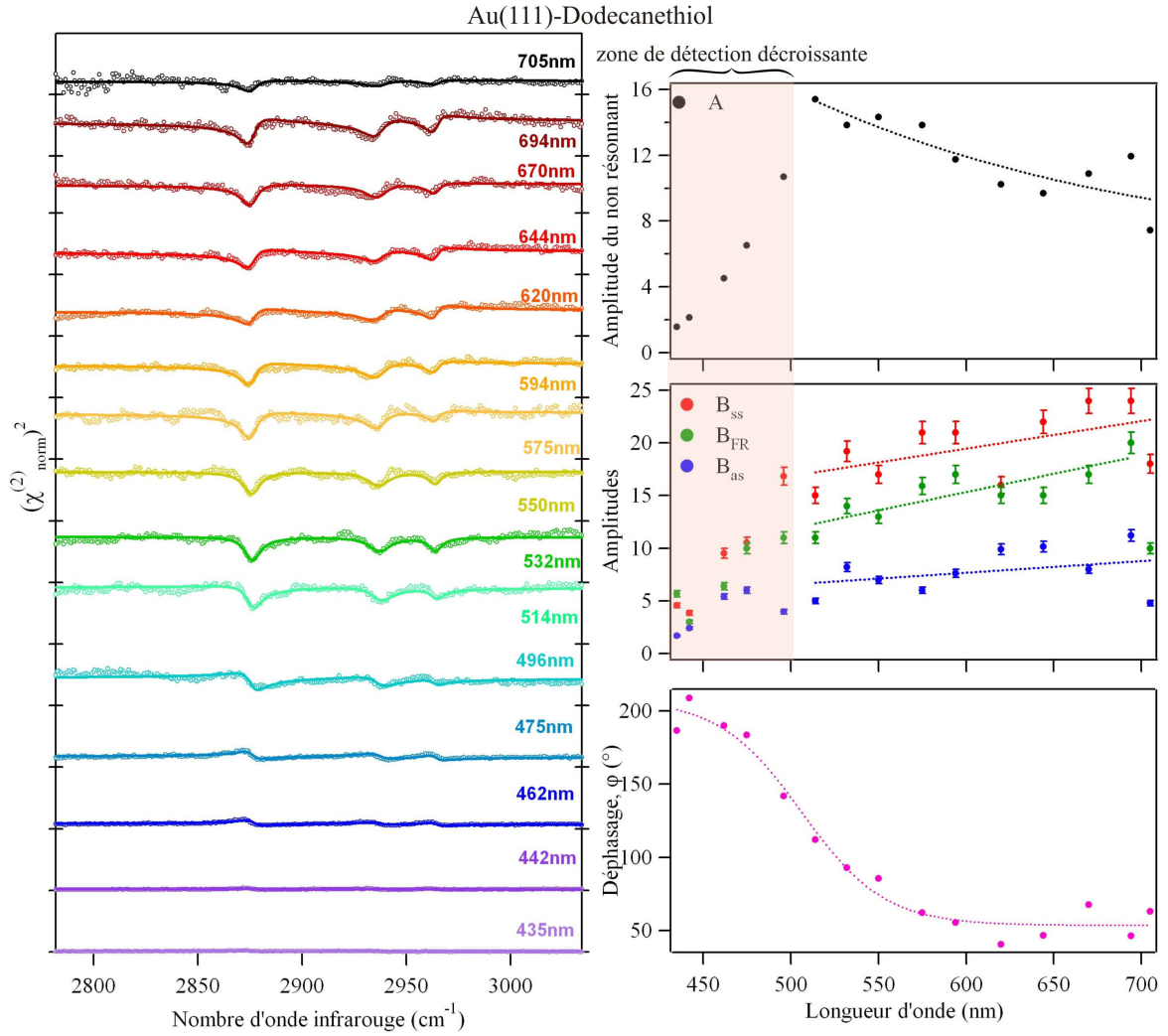


FIGURE 7.11 – Spectres SFG d’une interface Au/DDT pour différentes longueurs d’onde visibles et évolution des termes non résonant (A), résonants (B_j) et du déphasage (φ) en fonction de la longueur d’onde visible incidente. La zone en surimpression orangée indique la zone de détection décroissante.

On obtient les mêmes largeurs et les mêmes positions pour les trois modes de vibration que sur le platine. La phase passe de 200° dans le bleu à 50° dans le rouge (FIGURE 7.11) avec une valeur proche de 90° pour 532 nm, en accord avec la littérature [149].

Comme pour le platine, on observe un comportement similaire pour les trois amplitudes résonnantes avec une augmentation jusqu'à 520 nm et un plateau pour la suite. Pour le non résonant, il augmente légèrement avec l'énergie. La zone en dessous de 500 nm, certes intéressante, ne sera pas étudiée du fait des problèmes de détection.

Les variations des rapports B_j/A sont représentées sur la FIGURE 7.12. Des oscillations semblent apparaître, avec un comportement identique pour les trois modes de vibration. Les principales causes de cette oscillation sont l'augmentation du non résonant à haute énergie puis la chute de l'intensité dans la zone de faible détection (sous 488 nm).

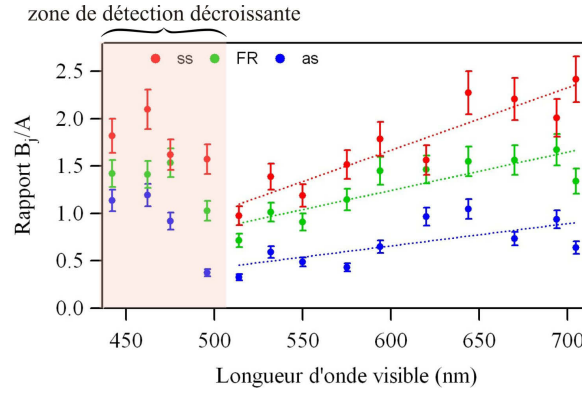


FIGURE 7.12 – Évolution des rapports B_j/A en fonction de la longueur d'onde visible incidente pour l'interface Au/DDT. La zone en surimpression orangée indique la zone de détection décroissante.

Il est également intéressant de comparer l'évolution des termes résonants avec le terme non résonant (FIGURE 7.12). Dans le cas de l'or, le terme non résonant est du même ordre de grandeur que les termes résonants. La différence la plus marquante entre l'or et le platine reste l'évolution de la phase, constante pour le platine, décroissante avec une variation globale proche de 180° pour l'or.

Je vais désormais essayer de rendre compte de ses évolutions par la modélisation des réponses optiques non linéaires des échantillons étudiés.

7.4 Influence des facteurs de Fresnel et des réponses non résonantes sur les spectres SFG : amplitudes et déphasages

J'ai présenté dans les parties précédentes $\left| \chi_{norm}^{(2)} \right|^2$ en fonction de la longueur d'onde visible et du nombre d'onde infrarouge. Cette quantité, proportionnelle à $\left| \chi_{eff}^{(2)} \right|^2$, est directement liée à la réflectivité des échantillons via les facteurs de Fresnel (équation 2.33). Il est donc important de déterminer ces facteurs pour les comparer avec les évolutions expérimentales observées.

De manière générale, la susceptibilité non linéaire d'ordre 2 ($\chi^{(2)}$) est la somme des contributions du substrat (S) et des molécules (m). En supposant que chacune d'elles est affectée d'un facteur de Fresnel de forme complexe : $e^{i\varphi} F(\omega_{vis}, \omega_{IR}, \omega_{SFG})$, il est alors possible d'écrire la susceptibilité d'une monocouche de thiols sur le platine ou l'or sous la forme suivante :

$$\chi^{(2)} = e^{i\varphi_S} F_s \cdot \left| \chi_S^{(2)} \right| e^{i\gamma_S} + e^{i\varphi_m} F_m \cdot \frac{C_j}{\omega_{IR} - \omega_j + i\Gamma_j} \quad (7.3)$$

où γ_s représente la phase intrinsèque du substrat.

A partir de l'expression 7.3, le déphasage $\Delta\varphi$ entre le substrat et les molécules s'écrit simplement :

$$\Delta\varphi = \varphi_s + \gamma_s - \varphi_m \quad (7.4)$$

Le cas plus complexe des interfaces composées de nanoparticules est développé dans la partie 7.4.3. Nous avons vu au Chapitre 3 que le modèle à trois couches était une bonne approximation pour le calcul de la réflectivité des nanoparticules déposées sur le silicium. Il a été montré qu'il rend également compte correctement de la réponse SFG d'une interface constituée d'une monocouche déposée sur un substrat, à condition de bien choisir l'indice de réfraction de la monocouche [150]. Nous allons donc nous placer dans ce cadre pour la suite (voir les notations sur la Figure 2.11). Expérimentalement, $\Delta\varphi$ mesure le déphasage entre les réponses des molécules et du substrat dont je vais calculer séparément les facteurs de Fresnel. Pour les molécules, je définis les trois couches par air/thiols/métal, en choisissant pour la couche moléculaire un indice de réfraction réel modifié par rapport à la valeur en volume $n_3 = 1.20$ [150]. Pour le métal, je choisis de négliger la couche de thiols (qui ne modifie en rien la propagation des différents faisceaux lumineux si on néglige son pouvoir d'absorption de la lumière) et de prendre $n_3 = n_S$, la phase calculée étant alors directement φ_S . Notons ici que cela suppose que les champs électriques excitateurs et émis interagissent à l'intérieur du métal.

Sachant que 4 composantes (xxz , zxx , xxz et zzz) participent à la projection zzz , je calcule 8 facteurs de Fresnel dans chaque cas (Pt, Au) et en déduis les phases et les modules de ces derniers. Il est plus difficile de déterminer la phase γ_S et le module $\left| \chi_S^{(2)} \right|$. Ces deux termes quantifient la réponse non linéaire intrinsèque du substrat. Des modélisations et calculs de ces termes ont été initiés par A.V. Petukhov en 1995 pour une gaz d'électrons libres [151] et améliorés par B.S. Mendoza et coll. pour une superposition d'électrons libres et liés en 1998 [152] et 1999 [153]. Depuis, les résultats importants de ces calculs ont été utilisés en 2002 [154] et 2010 [155] par P. Davies et coll. Dans ces articles, le terme non résonant est composé d'un module et d'une phase, d'où l'expression 7.3. Les expressions développées par Mendoza font intervenir principalement la permittivité diélectrique du substrat à la longueur d'onde SFG. Je fais l'hypothèse en première approximation de considérer que les variations de la permittivité induisent celles de la susceptibilité non linéaire d'ordre 2, c'est à dire :

$$\left| \chi_{S,ijk}^{(2)} \right| = \beta_{ijk} \varepsilon_S \quad (7.5)$$

$$\gamma_S = \arg(\varepsilon_S) \quad (7.6)$$

En considérant dans le cadre de ce travail $\beta_{ijk} = 1$, on ne peut pas déterminer les valeurs de $\chi^{(2)}$ pour chaque composante mais seulement présumer de l'allure attendue en fonction de la fréquence SFG. En effet, les facteurs de proportionnalité β_{ijk} dépendent de la géométrie et de fortes différences de leurs modules peuvent compenser de faibles valeurs des facteurs de Fresnel associés.

7.4.1 Interface Pt/thiols

Les graphiques de la FIGURE 7.13 représentent les facteurs de Fresnel calculés.

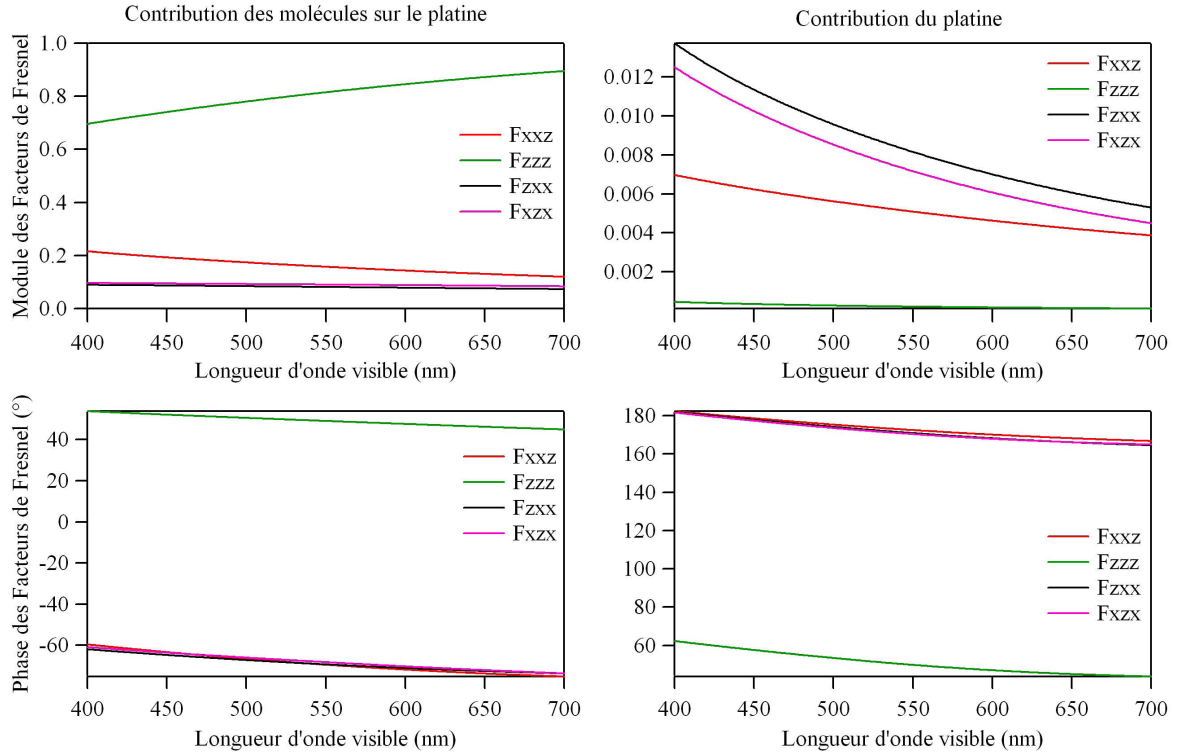


FIGURE 7.13 – Évolution des facteurs de Fresnel en fonction de la longueur d'onde visible incidente pour l'interface Pt/thiol : modules (haut), phases (bas).

Les molécules donnent la contribution la plus intense pour une projection zzz , comme attendu dans le cas d'une adsorption sur un métal. Cette projection présente une faible augmentation de 0,7 à 0,9 du bleu au rouge. On s'attend donc à une très légère augmentation des termes résonants du bleu au rouge. Pour le platine, les projections zzx et xzx sont équivalentes et diminuent d'un facteur 2 du bleu au rouge. Cette décroissance est à comparer avec la variation de la permittivité diélectrique du platine (FIGURE 7.14), qui augmente d'un facteur 2 du bleu au rouge. Ainsi, de manière phénoménologique, on s'attend à avoir une réponse du terme non résonant constante du bleu au rouge. Expérimentalement, les très faibles variations observés sont identiques pour les amplitudes résonantes et non résonantes et sont liées à la chaîne de détection.

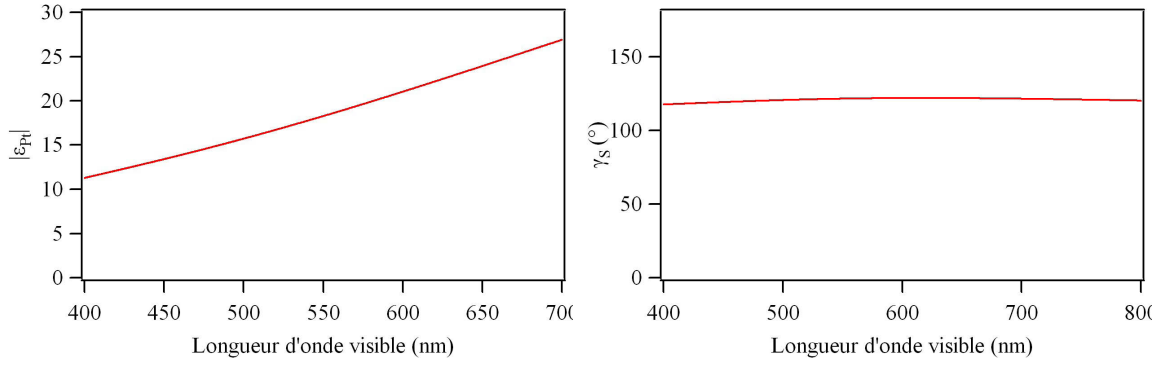


FIGURE 7.14 – Évolution du module et de la phase de la permittivité diélectrique du platine en fonction de la longueur d'onde visible incidente.

Concernant l'évolution des phases, quelles que soient les composantes, la variation est de quelques degrés seulement. On peut donc les considérer constantes. Ainsi, le déphasage $\Delta\varphi$ est constant. Il est envisageable de déterminer cette valeur moyenne de manière théorique au prix de nouvelles hypothèses : 1) une des composantes β_{ijk} domine les autres et 2) la phase des facteurs de Fresnel est celle de la composante dominante. Ainsi, $\varphi_s = \arg(F_{zzx}^{Pt/Pt}) \approx 170^\circ$, $\varphi_m = \arg(F_{zzz}^{m/Pt}) \approx 50^\circ$ et $\gamma_s = \arg(\varepsilon_{Pt}) \approx 120^\circ$, on peut en déduire $\Delta\varphi^{th} \approx \text{constante}$. Il semble donc que les hypothèses précédentes sont valables dans le cas d'une interface Pt/thiols.

Ce modèle simple permet d'expliquer l'évolution de la phase et des amplitudes. La réponse optique non linéaire du dodécane-thiol sur le platine trouve alors son origine dans les facteurs de Fresnel et la susceptibilité du platine.

7.4.2 Interface Au/thiols

En utilisant la même méthodologie et les mêmes hypothèses pour le signal des molécules de DDT greffées sur de l'or et pour le platine, je peux tracer l'évolution des facteurs de Fresnel en module et en phase (FIGURE 7.15).

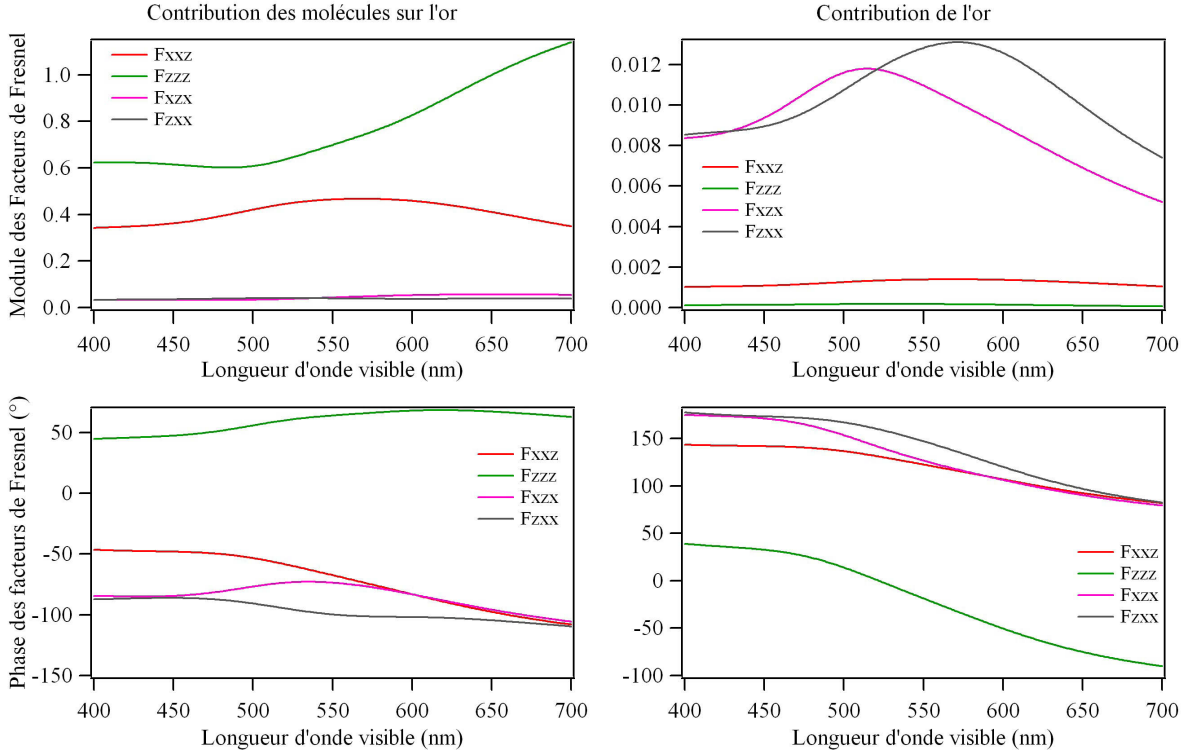


FIGURE 7.15 – Évolution des facteurs de Fresnel en fonction de la longueur d'onde visible incidente pour l'interface Au/thiol : modules (haut), phases (bas).

Les molécules donnent la contribution la plus intense pour une projection zzz , comme sur le platine. Cette projection présente une augmentation d'un facteur 2 du bleu au rouge. On s'attend donc à une très légère augmentation des termes résonants du bleu au rouge. Expérimentalement, on observe une augmentation des amplitudes résonnantes du vert au rouge. L'évolution expérimentale est donc en accord avec les calculs des facteurs de Fresnel. Pour la contribution non résonante de l'or, les projections zzx et xzx sont équivalentes et présentent un maximum dans le vert. Cette décroissance du vert au rouge est observée expérimentalement pour le terme non résonant.

Il reste à déterminer l'effet du substrat et le calcul de la susceptibilité non linéaire d'ordre 2 de l'or. Nous avons vu que pour le platine l'utilisation de la permittivité était une bonne solution. Dans le cas de l'or, un phénomène de résonance (transition interbandes) a lieu et doit modifier les propriétés physiques à l'origine de la non linéarité. J'ai choisi de calculer la permittivité diélectrique de l'or pour différents modèles :

- le modèle d'Etchegoin [41] avec $\varepsilon_{Au}(\omega) = \varepsilon - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i\Gamma\omega} + G_1(\omega) + G_2(\omega)$
- le modèle de Drude avec $\varepsilon_{Au}^{Drude}(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i\Gamma\omega}$
- la contribution résonante interbande seule avec $\varepsilon_{Au}^{Interbande}(\omega) = \varepsilon - 1 + G_1(\omega) + G_2(\omega)$

On calcule alors la variation de la phase $\Delta\varphi^{th} = \arg(F_{xxz}^{Au}) - \arg(F_{zzz}^{m/Au}) + \gamma_s^{Au}$ (FIGURE 7.16) et on observe que l'adéquation entre les ajustements expérimentaux et les calculs dépend fortement du choix de γ_s^{Au} .

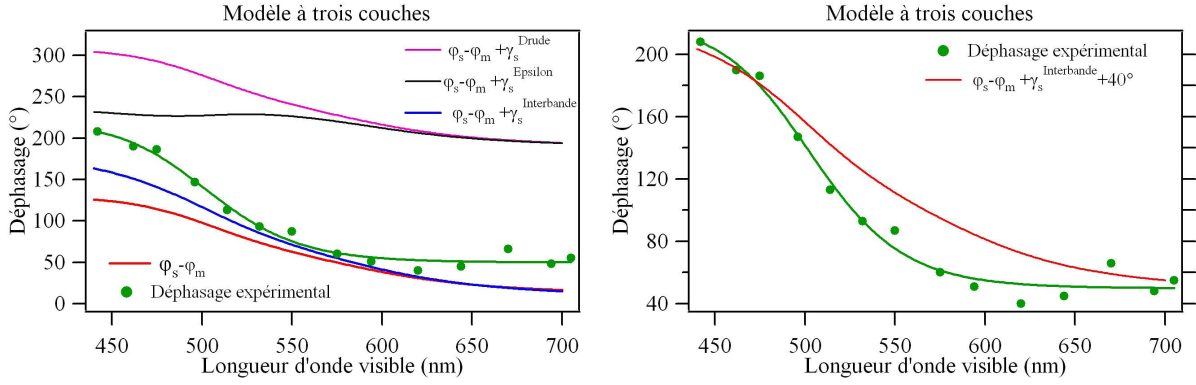


FIGURE 7.16 – Évolution du déphasage en fonction de la longueur d'onde visible incidente.

Le modèle d'Etchegoin compense les effets des facteurs de Fresnel et on obtient un phase quasi-constante de valeur moyenne 240° . Le modèle de Drude introduit un déphasage supplémentaire de 180° . Ces deux modèles ne rendent pas compte correctement de la physique du phénomène. En prenant uniquement en compte les transitions interbandes, que l'on peut supposer dominant, on retrouve le même type d'évolution expérimentalement et théoriquement avec le même ordre de grandeur. Un déphasage global de 40° subsiste et peut être expliqué soit par des transferts de charges entre le substrat et les molécules, soit par des contributions minoritaires des autres facteurs de Fresnel. On remarque que le produit de la permittivité diélectrique de l'or (pour les trois modèles) par le facteur de Fresnel n'est pas constant : les effets ne se compensent pas. Ainsi, dans le cas de l'or, l'évolution en amplitude et en phase des spectres SFG dans le visible trouve son origine dans les facteurs de Fresnel et les transitions interbandes de l'or.

La difficulté réside dans le calcul de γ_s . Néanmoins, on se rend compte que les interférences dans les spectres sont expliquées par ce terme, c'est à dire par la phase du substrat et sa contribution à l'optique non linéaire, qui n'est pas prise en compte directement dans les facteurs de Fresnel.

Autant la phase et les amplitudes sont constantes sur le platine parce que le rapport des contributions résonantes et non résonantes du platine ne change pas dans le visible, autant ici l'existence de résonances (transitions interbandes) qui varient grandement par rapport à l'intrabande entre le rouge et le bleu crée des effets d'amplitude (qu'on ne voit pas de façon évidente) et surtout de phase. Une modélisation simple de la réponse de l'or permet d'en rendre compte correctement.

7.4.3 Interface Si/silane/AuNPs/thiols

Dans ce cas, le calcul du déphasage est plus difficile puisque la couche non linéaire (3) est composée à la fois des AuNPs et des molécules de DDT. Le modèle de Maxwell-Garnett, avec ces hypothèses, donne la valeur de l'indice effectif de la couche non linéaire. La phase φ_{MG} associée au facteur de Fresnel dominant est en préfacteur dans les termes résonants et non résonant. En effet, la susceptibilité non linéaire est de la forme :

$$\chi^{(2)} = \chi_{Si}^{(2)} + \chi_{AuNPs}^{(2)} + \chi_m^{(2)} \quad (7.7)$$

avec

$$\chi_{NR}^{(2)} = \chi_{Si}^{(2)} + \chi_{AuNPs}^{(2)} \quad (7.8)$$

$$\chi_{Si}^{(2)} = e^{i\varphi_{Si}} F_{Si} \cdot |\chi_{Si}^{(2)}| e^{i\gamma_{Si}} \quad (7.9)$$

$$\chi_{AuNPs}^{(2)} = e^{i\varphi_{MG}} F_{MG} \cdot e^{i\gamma_{Au}} |\chi_{Au}^{(2)}| \quad (7.10)$$

$$\chi_m^{(2)} = e^{i\varphi_{MG}} F_{MG} \cdot \frac{C_j}{\omega_{IR} - \omega_j + i\Gamma_j} \quad (7.11)$$

Les évolutions des facteurs de Fresnel de la couche non linéaire composée des AuNPs et des molécules de DDT ainsi que celles du silicium sont représentées sur la FIGURE 7.17.

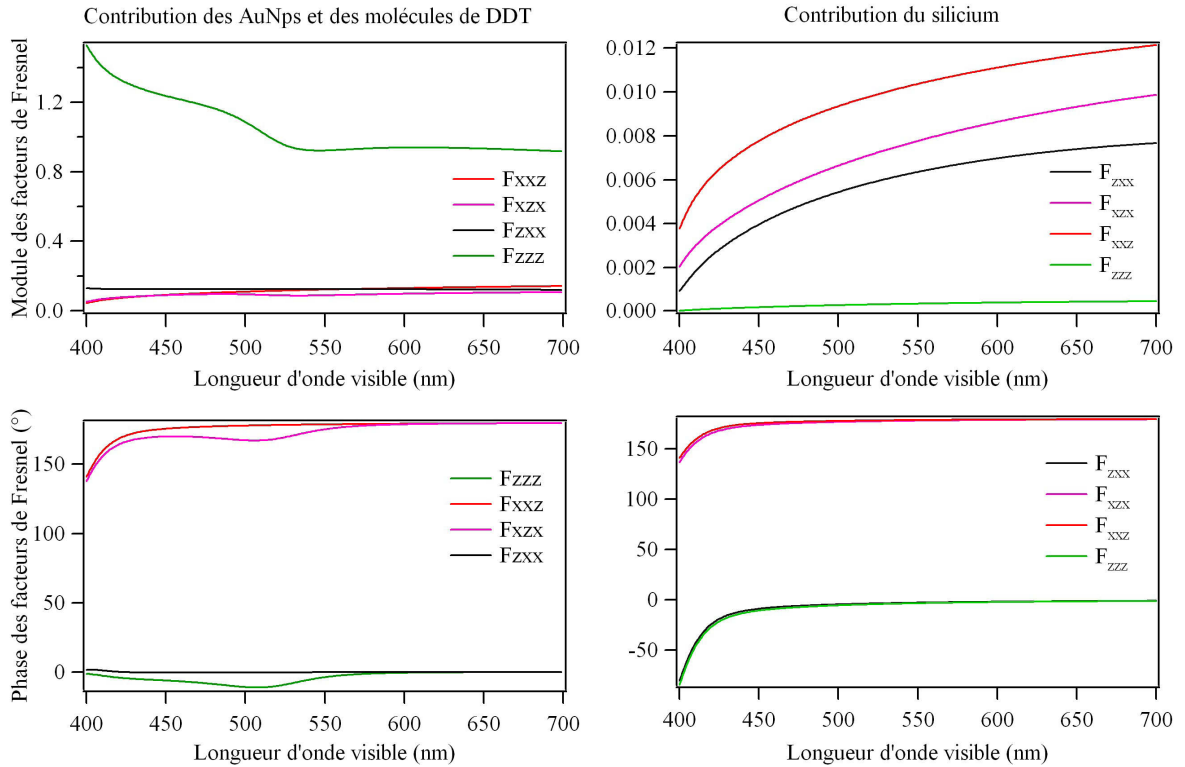


FIGURE 7.17 – Évolution des facteurs de Fresnel en fonction de la longueur d'onde visible incidente avec l'utilisation du modèle à trois couches.

La contribution Fresnel des nanoparticules augmente du rouge au bleu avec un rapport de 1,4. Expérimentalement, l'amplitude du non résonant composé du silicium et des AuNPs présente une augmentation d'un facteur 4 sur la même gamme (FIGURE 7.3). En considérant que l'amplitude de la réponse de l'or seul ne permet pas de compenser cet écart (voir le 7.4.2), le comportement

observé ne s'explique pas uniquement par la contribution Fresnel des AuNPs : le silicium a une contribution non négligeable. En effet, le taux de recouvrement en or étant de l'ordre de 10 %, il est cohérent que le silicium impose ses propriétés optiques. La projection xxz est dominante et augmente légèrement avec la longueur d'onde. Cette augmentation est à comparer avec le comportement intrinsèque du silicium : il présente des transition interbandes dans la gamme UV et sa permittivité diélectrique (FIGURE 7.18) augmente avec l'énergie. L'évolution du facteur de Fresnel du silicium compense la variation du module de la permittivité diélectrique de ce dernier dans la gamme visible : la réponse optique non linéaire du silicium est alors constante. Contrairement au cas du platine et de l'or, le comportement observé expérimentalement n'est alors pas simplement explicable par les évolutions des facteurs de Fresnel et la réponse optique de l'échantillon.

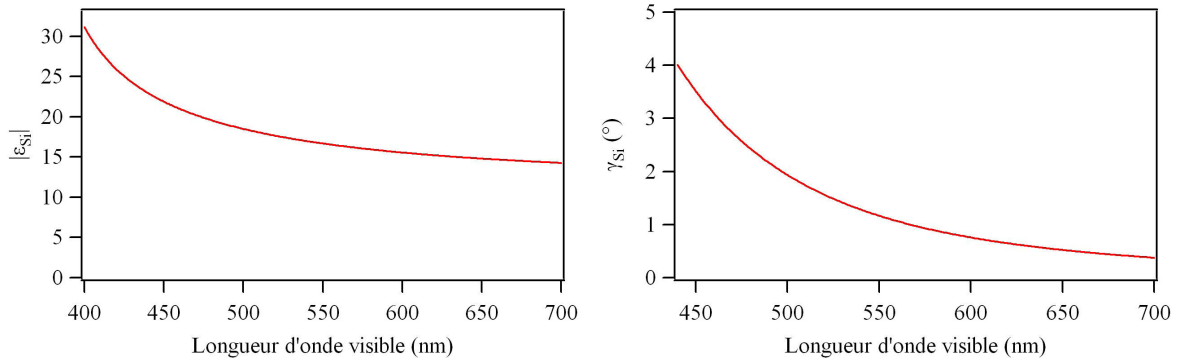


FIGURE 7.18 – Évolution du module et de la phase de la permittivité diélectrique du silicium en fonction de la longueur d'onde visible.

Les contributions moléculaires, non dissociables de la couche contenant les AuNPs, présentent une augmentation d'un facteur 5-7 dont l'origine n'est pas les facteurs de Fresnel. A ce stade, on constate les limites du modèle utilisé : on ne prend pas en compte les propriétés optiques intrinsèques des AuNPs et l'amplification du champ local due à l'excitation de la résonance plasmon. C'est donc dans cette direction que nous chercherons à expliquer les différences entre la modélisation ci-dessous et les courbes expérimentales (partie 7.5). La détermination de l'évolution de la phase se basant sur les calculs précédents, il semble logique que l'on ne puisse pas non plus rendre compte de la variation du déphasage obtenu expérimentalement. De plus, la couche contenant les AuNPs contribue à la fois aux termes non résonnant et résonnants. Il est impossible d'en déterminer les proportions. Une première approximation consiste à supposer que le terme provenant des AuNPs est négligeable au sein de la contribution non résonnante et le déphasage $\Delta\varphi$ s'exprime alors sous la forme :

$$\Delta\varphi = \varphi_{Si} + \gamma_{Si} - \varphi_{MG} \quad (7.12)$$

L'allure obtenue (FIGURE 7.19) ne s'approche en aucun cas de l'allure expérimentale (FIGURE 7.4).

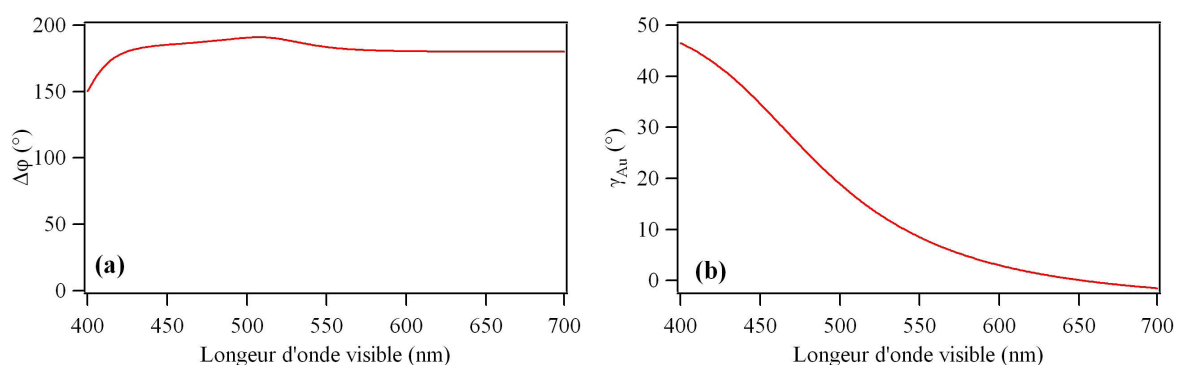


FIGURE 7.19 – Évolution du déphasage (a) pour l'interface Si/AuNPs/thiols en négligeant la contribution de l'or et (b) γ_{Au} en fonction de la longueur d'onde visible.

Cela signifie que l'hypothèse précédente est trop simpliste : il faut prendre en compte la contribution de l'or. La question qui se pose alors est de savoir dans quelle proportion ? Nous avons vu dans la partie précédente comment déterminer γ_{Au} en utilisant le modèle Interbande (FIGURE 7.19).

La contribution précédente $\Delta\varphi$ (FIGURE 7.19a, en négligeant l'or) est quasi-constante de valeur moyenne 180° sur la gamme visible ; γ_{Au} (FIGURE 7.19b) varie de 50° du bleu au rouge. Quelle que soit la proportion de ces deux termes, il est impossible d'obtenir une variation de l'ordre de 80° sur cette gamme comme observé expérimentalement.

Avec un modèle assez simple, on arrive à rendre compte des observations : les modules des facteurs de Fresnel induisent des effets sur les intensités résonantes et non résonante mesurées dans les spectres SFG des AuNPs. Cependant, ils ne suffisent pas à expliquer la totalité de la variation croisée du non résonant et du résonant. Il doit donc y avoir un effet plasmonique supplémentaire.

Nous savons désormais que les comportements observés pour les interfaces métal/thiols s'expliquent à la fois par le comportement de la chaîne de détection, les facteurs de Fresnel et la réponse intrinsèque de ces interfaces. Nous pouvons alors prendre en compte ces informations pour continuer notre analyse sur les interfaces Si/silane/AuNPs/DDT.

7.5 Effet d'amplification par les nanoparticules

7.5.1 Effet de la taille nanométrique

L'idée principale de cette partie est de comparer le comportement optique non linéaire des AuNPs par rapport à l'or plan (FIGURES 7.20 et 7.21) pour extraire un effet d'amplification éventuel par les AuNPs.

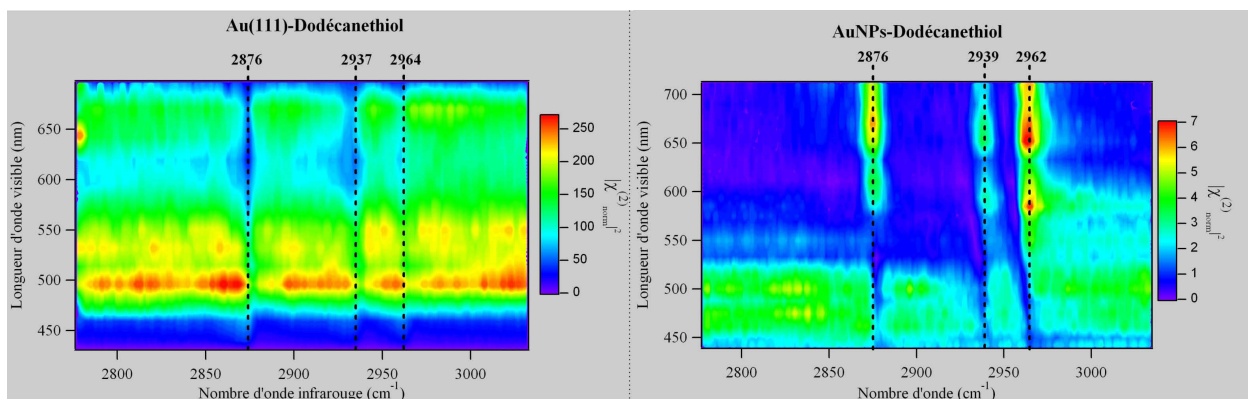


FIGURE 7.20 – Cartographies SFG pour l’or plan et les nanoparticules.

A première vue (FIGURE 7.20), les comportements des deux interfaces sont complètement différents. Pour l’interface Au/DDT, on observe des signaux moléculaires sous forme de creux dans un signal non résonant assez intense (150 en moyenne). Pour l’interface composée de AuNPs, à savoir Si/silane/AuNPs/DDT (simplement dénommée AuNPs/DDT par la suite), on retrouve ce type de comportement dans le bleu-vert (en dessous de 550 nm) avec une valeur moyenne du signal non résonant proche de 4 et des signaux moléculaires sous forme de pics dans la gamme spectrale rouge du spectre. Les comportements respectifs en dessous de 500 nm sont similaires (aux problèmes de détection près). La plus grande différence se situe alors dans le rouge, zone pour laquelle la longueur d’onde visible incidente est hors de la résonance plasmon mais pour laquelle la longueur d’onde SFG générée balaie le plasmon. Cette comparaison qualitative de l’évolution de l’allure des spectres SFG avec la longueur d’onde visible peut être quantifiée en étudiant les amplitudes et les déphasages obtenus par ajustements des données expérimentales (FIGURE 7.21).

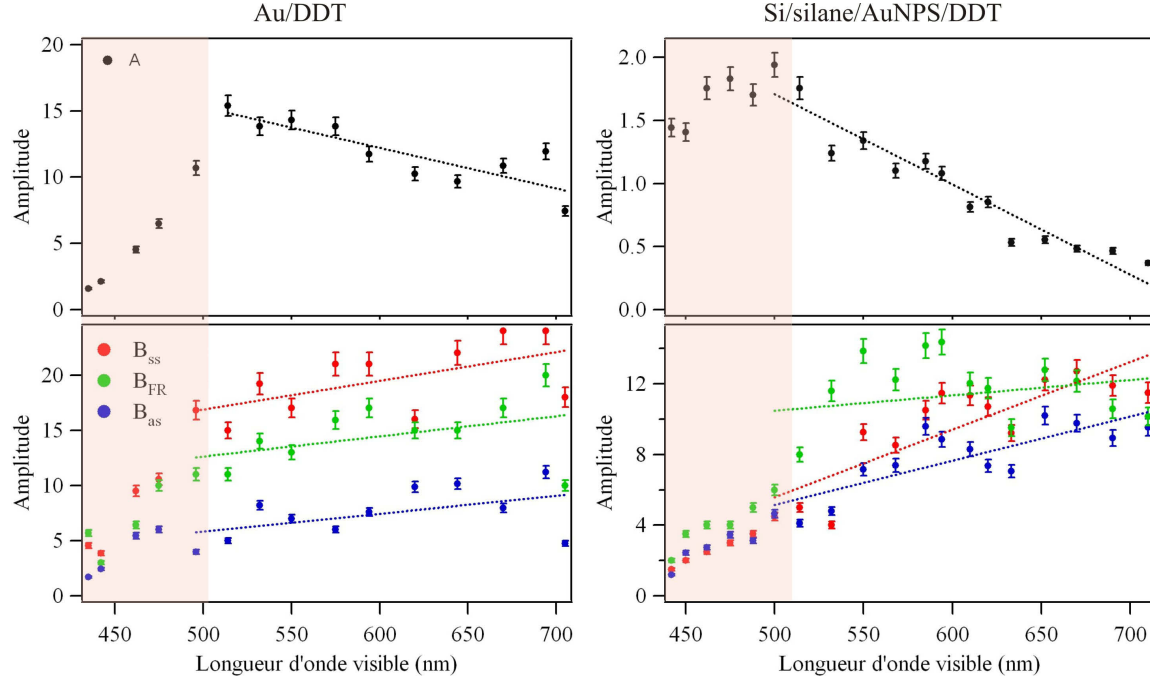


FIGURE 7.21 – Comparaison des paramètres d’ajustement pour l’or plan et les nanoparticules.

En omettant la zone en dessous de 500 nm pour laquelle la détection est moins bonne, l’évolution des amplitudes semble similaire et les ordres de grandeurs sont comparables pour les vibrations. L’amplitude du non résonant est plus intense d’un facteur 10 pour l’interface Au/DDT par rapport à l’interface AuNPs/DDT. De manière quantitative, en première approximation, les amplitudes des interfaces peuvent être ajustées par des droites affines de la forme $a + b\lambda$ pour des longueurs d’onde visible supérieures à 500 nm. Les valeurs obtenues sont résumées dans la TABLE 7.1.

		A	B_{ss}	B_{FR}	B_{as}
Au	a	3,652	3,8294	3,4342	-2,2008
	b	-0,030689	0,02607	0,018368	0,018369
AuNPs	a	5,2916	-13.574	6,1654	-7,3496
	b	-0,0071642	0,038315	0,008694	0,02499

TABLE 7.1 – Synthèse des paramètres d’ajustement linéaire des différentes contributions non résonante (A) et résonantes (B_j).

En comparant l’évolution des paramètres, c’est à dire les valeurs de b, pour les vibrations symétriques et antisymétriques, il y a un rapport d’environ 1,5 entre la surface d’or et les nanoparticules. Pour la résonance de Fermi, ce rapport est de l’ordre de 0,5 mais l’utilisation d’un ajustement linéaire pour l’interface AuNPs/DDT est moins appropriée. Pour les amplitudes non résonantes, on obtient un facteur d’environ 0,23.

Pour comprendre les différences observées d'un point de vue moléculaire, il faut estimer le nombre de molécules générant les signaux mesurés pour les deux interfaces. En supposant un recouvrement total sur l'or plan, toutes les molécules illuminées par les sources visible et infrarouge (surface S_0) sont à considérer. Pour l'interface AuNPs/DDT, la première donnée importante est la densité surfacique ρ en AuNPs, car les molécules de DDT se fixent uniquement sur l'or et non sur le silicium. La seconde donnée est la surface d'or accessible s aux molécules. Comme la fonctionnalisation a lieu après le greffage des nanoparticules sur la surface de silicium, en première approximation seule la partie supérieure qui n'est pas en contact avec le substrat est accessible :

$$s = \frac{1}{2} \cdot 4\pi r^2 = 2\pi r^2 \quad (7.13)$$

avec r le rayon moyen des AuNPs.

Le ratio d'or η accessible en surface pour les deux interfaces est défini par :

$$\eta = \frac{\text{surface d'or accessible pour le DDT sur les AuNPs}}{\text{surface d'or accessible pour le DDT sur Au}} \quad (7.14)$$

La surface d'or accessible pour le DDT sur les AuNPs est le produit de la densité surfacique en AuNPs ρ par la surface considérée S_0 . Autrement dit η vaut :

$$\eta = \frac{(\rho \cdot S_0) \cdot s}{S_0} = \rho \cdot 2\pi r^2 \approx 0,24 \quad (7.15)$$

Cela signifie que pour l'échantillon 42-8 composé de AuNPs on utilise 24% des sites d'absorption de l'or plan. Il est à remarquer que ce ratio en or correspond au rapport des amplitudes des termes non résonants. Il semble donc que l'évolution du terme non résonant des AuNPs vient de la composition intrinsèque de l'interface.

Pour ce ratio en or, seule une partie des molécules n présentes contribue effectivement au signal SFG : il y a annulation d'une partie de la SFG théoriquement produite par effet de symétrie sur la sphère [115, 156]. Dans la direction z , il faut alors considérer le facteur de passage $\langle \cos^3 \theta \rangle$ entre l'hyperpolarisabilité selon l'axe de la molécule (β_{ccc}) et la susceptibilité $\chi_{zzz}^{(2)}$ [150]. Ainsi, en intégrant cette contribution entre 0 et $\frac{\pi}{2}$, on obtient un facteur 1/4. Il faudrait donc quatre fois plus de molécules sur les AuNPs comparé à l'or plan pour obtenir le même signal (noté $n=4$).

Il est alors possible de définir un facteur d'amplification F moléculaire en intensité :

$$F = \frac{1}{\eta/n} \left(\frac{B^{AuNPs}}{B^{Au}} \right)^2 \quad (7.16)$$

Comme les largeurs (Γ_j) des vibrations sont identiques, la comparaison des amplitudes B_j est suffisante. J'ai choisi d'étudier le mode de vibration symétrique. Il serait possible de faire une étude similaire pour les autres modes de vibration.

Afin de simplifier les calculs, j'ai utilisé des ajustements des amplitudes B_j par des sigmoïdes. Les mesures SFG pour les deux interfaces n'ont pas été réalisées aux mêmes longueurs d'onde et on diminuerait considérablement le nombre de points en utilisant les longueurs d'onde communes.

On obtient sur la FIGURE 7.22, un facteur F croissant du bleu au rouge entre 1 et 5. On a donc, par la présence des nanoparticules, une amplification expérimentale, qui dépend de la longueur d'onde visible. C'est une preuve directe du couplage entre la plasmonique et la SFG moléculaire.

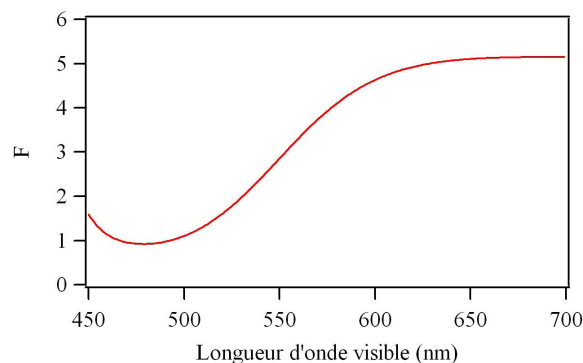


FIGURE 7.22 – Évolution du facteur F en fonction de la longueur d'onde visible incidente.

Ce facteur d'amplification en intensité de quelques unités reste modéré en comparaison avec les facteurs d'amplification obtenus en SERS. Cette amplification est d'autant plus intéressante qu'elle s'accompagne d'une modification de l'allure des spectres SFG. Il est à noter que la densité de $8,33 \cdot 10^{10}$ AuNPs/cm² reste raisonnable.

Ainsi, l'utilisation de nanoparticules d'or de 13,5 nm de diamètre sur un substrat de silicium en spectroscopie optique non linéaire de génération de fréquence somme permet, par le couplage plasmonique, une amplification expérimentale de 5 pour la molécule de dodécane-thiol lorsque la longueur d'onde générée coïncide avec la longueur d'onde de la résonance plasmon de surface des nanoparticules.

Nous avons donc décrit l'intérêt des AuNPs pour amplifier la spectroscopie optique non linéaire de génération de fréquence somme et défini les conditions expérimentales adéquates : densité en AuNPs de l'ordre de 10^{11} AuNPs/cm², isolées et longueur d'onde visible incidente entre 600 et 700 nm.

Nous avons également étudié de manière expérimentale l'effet de taille nanométrique par rapport à une surface d'or plane. Il reste à comprendre l'origine de l'effet de la longueur d'onde. Autrement dit, peut-on expliquer le comportement observé par la résonance plasmon de surface ?

7.5.2 Effet de la longueur d'onde visible

L'idée est, par une approche simplifiée, de voir s'il est possible de quantifier l'amplification induite par le plasmon. J'ai alors calculé le facteur f d'amplification du champ local pour une nanoparticule dans l'air. En général, pour la gamme de tailles utilisée, on détermine le champ électrique total par l'approximation dipolaire. Pour un champ électrique incident E_0 dans le plan (O ; x, z) et pour une sphère de rayon R avec les notations du chapitre 1.2.1 (ou FIGURE 7.24), f est de la forme [157] :

$$f = \frac{|E|}{|E_0|} = \frac{|E_x + E_z|}{|E_0|} \quad (7.17)$$

avec

$$p = \frac{4\pi R^3 \varepsilon_m (\varepsilon - \varepsilon_m)}{\varepsilon + 2\varepsilon_m} E_0 \quad (7.18)$$

$$E_z = E_0 \cos(\alpha - \theta) + p \frac{2 \cos^2(\alpha - \theta) - \sin^2(\alpha - \theta)}{4\pi \varepsilon_m r^3} \quad (7.19)$$

$$E_x = E_0 \sin(\alpha - \theta) + \frac{3p \cos(\theta) \sin(\theta)}{4\pi \varepsilon_m r^3} \quad (7.20)$$

E_x et E_z sont de simples projections du champ local sur les axes du repère (FIGURE 7.23).

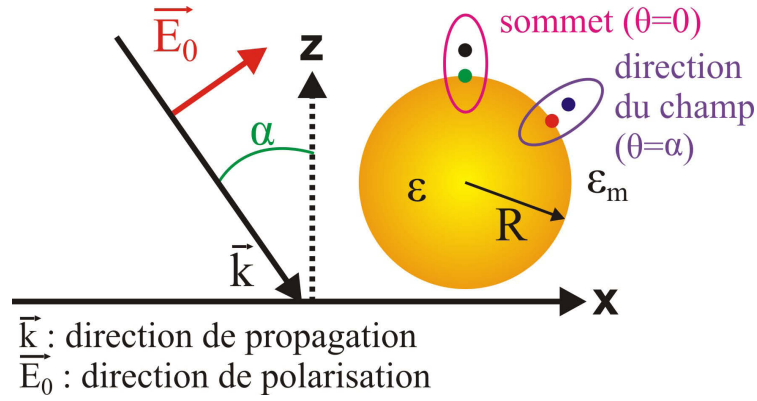


FIGURE 7.23 – Configuration géométrique considérée pour le calcul des champs électriques.

Pour une incidence α de 55° , on aboutit à des champs électriques $|E_x|$ et $|E_z|$ représentés sur FIGURE 7.24 pour une longueur d'onde de 533 nm et un diamètre de 13,5 nm.

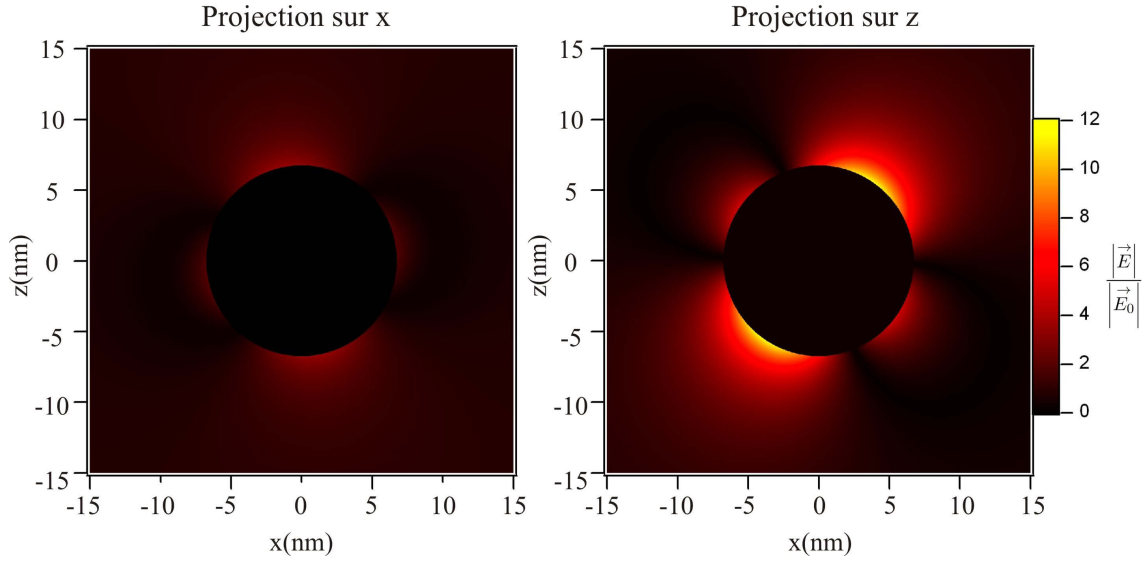


FIGURE 7.24 – Champs électriques locaux projetés sur les axes x et z à proximité d’une nanoparticule d’or dans l’air, dans le cadre de l’approximation dipolaire pour une incidence de 55° .

Le facteur d’amplification local f représenté à la FIGURE 7.25 est alors dominé par la composante z .

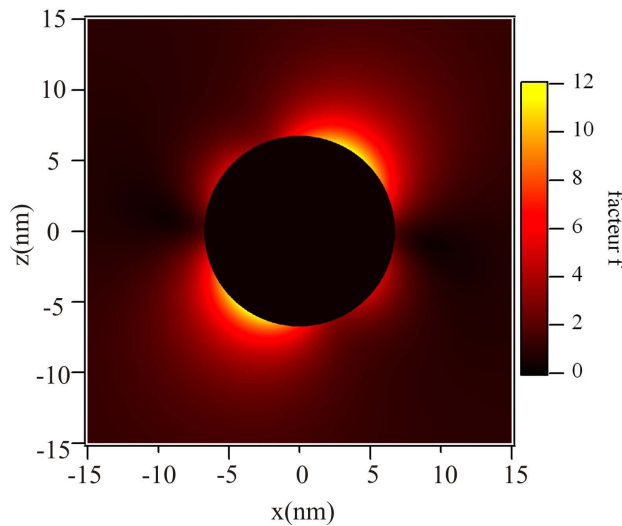


FIGURE 7.25 – Facteur d’amplification local f à proximité d’une nanoparticule d’or dans l’air, dans le cadre de l’approximation dipolaire pour une incidence de 55° .

A partir de ces expressions et de ces calculs, on peut déterminer l’amplification en fonction de la distance à partir du sommet de la nanoparticule (FIGURE 7.26.a) et de la longueur d’onde (FIGURE 7.26.b) pour une distance donnée de 1,5 nm, distance approximative du groupement CH_3 par rapport à la surface (FIGURE 7.27). En effet, la distance entre deux groupements CH_2

dans une chaîne alcane est de $1,54 \text{ \AA}$. Pour une chaîne sans défaut, cela correspond à $2,56 \text{ \AA}$ par paire de CH_2 . En considérant que les liaisons C-S et S-Au ont des longueurs identiques de $1,8 \text{ \AA}$, on obtient une distance totale d'environ $17,7 \text{ \AA}$. Cependant, la chaîne est inclinée avec un angle estimé à environ 30° [106, 158]. La distance approximative est donc $15,3 \text{ \AA}$.

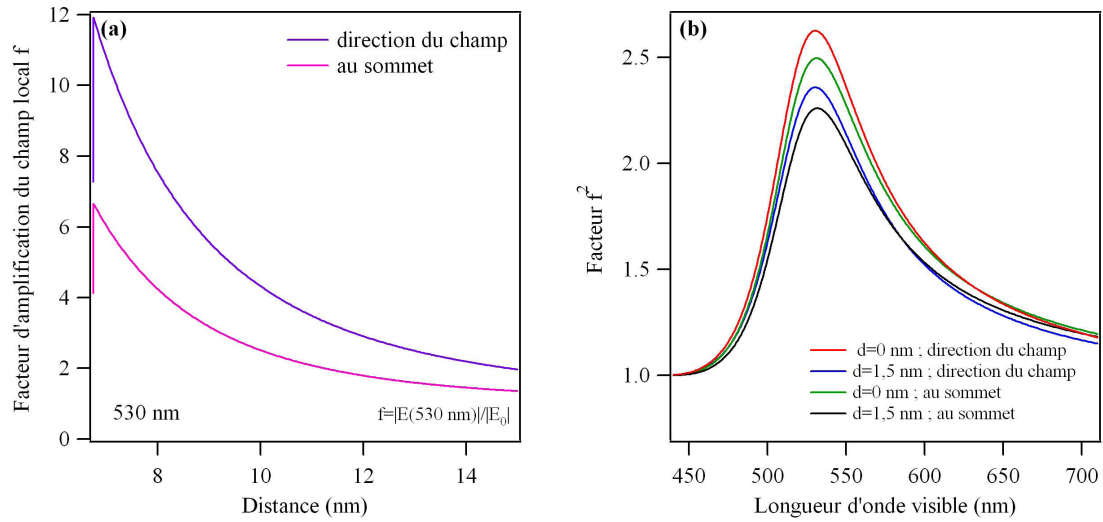


FIGURE 7.26 – Facteur d'amplification local à proximité d'une nanoparticule d'or en fonction de la distance (a) et en fonction de la longueur d'onde visible (b).

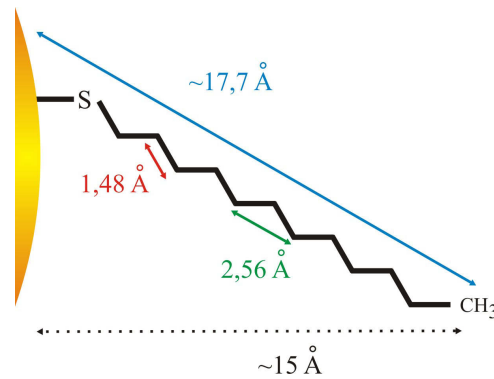


FIGURE 7.27 – Configuration géométrique du DDT à la surface d'une AuNP.

J'ai choisi de normaliser les facteurs d'amplification f^2 à 1 pour la longueur d'onde visible de 430 nm . Cela permet de les comparer directement avec les évolutions en longueur d'onde de la FIGURE 7.22. De plus, f est un facteur en amplitude, tandis que F est un facteur d'amplification en intensité. Je trace alors la variation de f^2 en fonction de la distance (FIGURE 7.26.a) et de la longueur d'onde (FIGURE 7.26.b)

On s'attend alors à une augmentation entre le bleu et le rouge d'environ $\approx 2,5$. Expérimentalement, on a une amplification de l'ordre de 5, ce qui est déjà plus important que le facteur 2,5 calculé ici. On retrouve ce facteur d'amplification pour les quatre configurations géométriques

différentes définies sur la FIGURE 7.23. En prenant en compte le fait que la longueur d'onde SFG excite également la résonance plasmon lorsque la longueur d'onde visible est plus grande (FIGURE 7.28), on obtient alors un facteur f^2 combinant les deux effets et une augmentation sur le visible de l'ordre de 3,5.

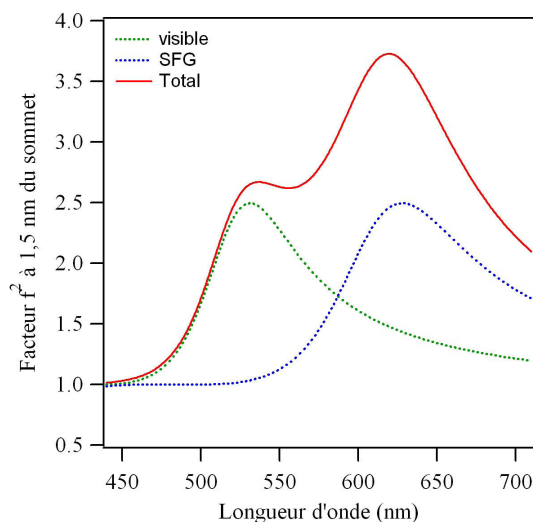


FIGURE 7.28 – Facteur d’amplification local à proximité d’une nanoparticule d’or en fonction de la longueur d’onde.

En prenant en compte les effets des longueurs d’onde visible et SFG, on observe bien une augmentation du bleu au rouge du champ local. L’allure obtenue reste différente de celle du facteur d’amplification F expérimental. Il ne faut pas oublier que pour les calculs de champs présentés ici, j’ai omis l’effet du silicium et des molécules (en-dessous et entourant les AuNPs). En conclusion, le facteur d’amplification F est de l’ordre de grandeur du facteur d’amplification du champ local f^2 . Nous observons donc un lien direct entre les calculs théoriques et les mesures expérimentales : les effets observés sont bien dus à la résonance plasmon des nanoparticules. Ainsi, en réalisant des échantillons pour lesquels l’amplification f est plus importante, nous pourrions observer des amplifications F plus marquées.

7.6 Conclusion

En prenant en compte l’ensemble des facteurs participant à la réponse SFG d’un échantillon d’or nanostructuré (substrat, molécules, facteurs de Fresnel, réponse des détecteurs, résonance plasmon de surface), il est possible de rendre compte des variations observées en fonction de la longueur d’onde visible. Les facteurs d’amplification obtenus sont cohérents avec une modélisation simple de la réponse plasmonique. Cette étude spectroscopique non linéaire à deux couleurs a permis de cartographier de manière directe et originale le couplage entre les effets chimiques et électroniques au sein d’un matériau nanostructuré complexe.

L'amplification de la SFG moléculaire est expliquée par le comportement optique de l'échantillon. Ce dernier est constitué d'une interface Si/silane/AuNPs/DDT avec des nanoparticules de 13,5 nm de diamètre, isolées à la surface. Cette petite taille et le caractère isolé ont permis de bien découpler et analyser les effets de la résonance plasmon avec les longueurs d'onde visible et SFG. On constate que l'amplification reste modérée mais qu'elle est optimale lorsque l'énergie SFG coïncide avec l'énergie de la SPR. A l'inverse, il restera alors à optimiser les conditions expérimentales afin d'obtenir des champs électriques locaux plus intenses comme cela est fait en SERS avec de plus grosses nanoparticules, des densités plus élevées, des points chauds et des longueurs d'onde incidentes dans le rouge-proche infrarouge (800-900 nm).

Conclusion

Au cours de ce travail, j'ai analysé des échantillons composés de nanoparticules d'or sphériques de 15 nm de diamètre, déposées sur un substrat de silicium. J'ai pu mettre expérimentalement en évidence le couplage entre la SPR et la réponse vibrationnelle grâce à la spectroscopie SFG. Ce couplage permet l'exaltation des signaux optiques non linéaires de molécules proches de la surface des nanoparticules. Cette amplification a permis une étude chimique fine de la structure de la sous-couche moléculaire d'accrochage des nanoparticules et de la couronne de fonctionnalisation, en fonction des conditions de préparation, du temps et du choix des molécules. J'ai également mis en évidence que cette amplification est due à la réponse plasmonique des nanoparticules et pas seulement aux propriétés métalliques (transitions interbandes) de l'or par l'étude de molécules sur un film d'or plan. Il semble cependant évident que les transitions interbandes de l'or jouent un rôle au vu des résultats obtenus pour des molécules greffées sur le platine. De manière plus précise, nous avons vu que l'intensité SFG des signaux moléculaires dépend également du nombre de nanoparticules à la surface du silicium et de leur réponse optique linéaire. Cette dernière est liée à la structure du dépôt des nanoparticules sur le substrat (nanoparticules isolées ou agrégées).

Ce travail de thèse présente les résultats obtenus et les conclusions tirées sur de nombreux aspects structuraux des interfaces Si/silanes/AuNPs/molécules réalisées dans le cadre des choix techniques retenus : des petites nanoparticules d'or synthétisées et déposées par voie chimique sur un substrat de silicium. J'ai déjà insisté sur le fait que ce travail permet d'extraire des informations importantes sur la composition et la chimie de la couche de silanes d'une part, et sur la chimie de surface des petites particules d'or d'autre part, deux domaines peu accessibles aux techniques de spectroscopie plus classiques qui s'intéressent plutôt aux molécules de fonctionnalisation en surface de particules non sphériques ou de grande taille. La SFG montre ici sa puissance dans ses domaines de prédilection. Du fait de leur taille et de l'absence de points chauds contrôlés, des nanoparticules comme celles que j'ai étudiées sont loin d'être optimisées pour la plasmonique. De plus, nous avons vu que la présence de citrates de stabilisation en surface, l'utilisation d'éthoxysilanes conduisant à une silanisation incomplète et le choix du silicium introduisaient, chacun à sa manière, des signaux parasites dans les spectres SFG, perturbant leur interprétation directe.

On peut donc envisager plusieurs pistes pour de futures études au-delà de cette thèse. Si l'intérêt se porte sur une maximisation de l'amplification, il faudra alors se tourner vers des

particules plus adaptées et des substrats plus complexes. Un gain d'efficacité devrait être obtenu en optimisant en premier lieu la taille et la composition des nanoparticules (argent, alliage or-argent ou cœur-coquille). Des expériences préliminaires réalisées en toute fin de thèse ont montré qu'une amplification bien plus importante des signaux était possible, en utilisant des particules plus grosses (40-50 nm de diamètre). Cette amplification est permise par la plus forte intensité du champ local dans cette configuration. Le travail expérimental en spectroscopie SFG serait donc plus facile pour l'expérimentateur du fait de l'augmentation des signaux. Il faudra cependant choisir convenablement la longueur d'onde de la résonance plasmon pour poursuivre des études spectrales. La résonance plasmon de l'argent seul est trop basse, mais celle des structures couplées sortent rapidement de la fenêtre accessible à la SFG vers le rouge. Enfin, l'argent offre la possibilité de s'affranchir du non résonant du métal, en particulier des transitions interbandes propres à l'or. Dans un second temps, il serait intéressant de considérer des substrats déjà optimisés pour la plasmonique, à base de points chauds contrôlés autour de structures présentant un fort confinement du champ électromagnétique. En changeant la forme (cube, triangle, étoile...) des nanoparticules, on peut également augmenter la réponse SFG par simple effet de rupture de la symétrie sphérique. La question ouverte étant de savoir jusqu'où pourra descendre la sensibilité de la SFG, tout en conservant ses spécificités. La question de la position en énergie de la (ou des) résonance plasmon se posera également dans ce cas, de même que celle de sa modélisation. Le choix de petites particules isolées était en effet en partie dicté par la possibilité de modéliser leur réponse dans l'approximation dipolaire électrique comme je l'ai montré au Chapitre 7. Des modélisations simples de tels échantillons, de façon analytique ou numérique, permettent de prédire leurs comportements optiques et de choisir avec discernement la meilleure structure possible. Ces simulations ont pour le moment été abordées avec l'aide de nos collègues de l'Institut d'Optique.

L'utilisation de la DFG, que je n'ai fait qu'effleurer expérimentalement durant ma thèse, ouvre également des perspectives intéressantes sur la possibilité de travailler aux longueurs d'onde rouge et proche infrarouge. Le nouveau monochromateur (installé sur le montage depuis 2014) est particulièrement adapté à cette étude, puisqu'il permet de réaliser des mesures jusqu'à 850 nm.

Même dans le cadre utilisé ici, il est possible d'optimiser les conditions de réalisation des échantillons afin de s'affranchir des difficultés d'interprétation des spectres rencontrées durant ce travail. Plusieurs pistes viennent assez rapidement à l'esprit : jouer sur le substrat, sa fonctionnalisation et la méthode de synthèse des particules. Le substrat de silicium permet un contrôle de la qualité optique de la surface et offre une grande réflectivité dans le visible, ce qui assure un certain confort pour la réalisation des spectres SFG en réflexion. Cependant, son signal non résonant intrinsèque s'impose comme une nuisance pour cette spectroscopie. Il est certes possible de le mesurer expérimentalement (en amplitude et en phase en fonction de la longueur d'onde) et de le prendre en compte de façon quantitative dans l'interprétation des données. Cela n'a malheureusement pas pu être réalisé dans le cadre de ce travail.

Son remplacement par un matériau sans réponse SFG (comme le verre) permettra un travail dans des conditions beaucoup plus simples, à condition de rester rigoureux sur le choix du ma-

tériau : utilisation de verres spéciaux de faible rugosité ou des lames de microscope. Il sera alors nécessaire d'étudier en détail les meilleures conditions expérimentales (réflexion ou transmission, et choix adapté des polarisations). De la même façon, il est possible de s'affranchir de la couche d'accrochage par les silanes à condition de ne pas perdre le contrôle de l'agrégation en surface. Des équipes avec lesquelles il sera nécessaire de collaborer maîtrisent le dépôt de particules sur des substrats comme l'ITO (monoxyde de titane) avec un taux d'agrégation nul et une forte densité. Ces méthodes introduisent cependant des molécules nouvelles dans la préparation des échantillons, ce qui ne va pas sans soulever des questions liées à la sensibilité de la SFG et aux problèmes causés par la seule molécule de citrate. Une piste très prometteuse réside dans l'utilisation de particules d'or synthétisées et stabilisées sans aucun agent chimique, ce qui devrait permettre une fonctionnalisation optimale, sans signaux résiduels parasites. Une collaboration est déjà en cours avec une équipe allemande sur ce thème et devra être développée. Leur méthode même de synthèse oblige à revoir tout ou partie du protocole de dépôt sur le substrat, qui devra donc faire l'objet d'une étude dédiée à ce type de particules. Enfin, le plus simple serait probablement de se passer de la chimie pour la réalisation des échantillons, ce qui permettrait de résoudre les deux problèmes (efficacité plasmonique et élimination des contributions parasites à la SFG) en même temps. J'ai procédé à des tests sur des réseaux de cylindres d'or et d'argent déposés par lithographie sur du silicium et du verre. Cependant, leur fonctionnalisation s'est avérée délicate et leur stabilité dans le temps n'a pas pu être assurée suffisamment longtemps pour conserver leurs propriétés plasmoniques. Cette piste, en collaboration avec l'Institut d'Électronique Fondamentale, est toujours d'actualité.

En conclusion, le travail réalisé au cours de cette thèse est un tout cohérent et autosuffisant. Il apporte un nombre conséquent d'informations de nature scientifique mais aussi technologique et expérimentale. En ce sens, je pense avoir démontré dans ce manuscrit la pertinence de ma démarche. Les résultats présentés dans cette thèse posent les bases utiles et nécessaires à la poursuite de ce travail sur l'amplification maîtrisée des processus SFG et DFG à la surface de nanostructures déposées sur un substrat, ainsi que son interprétation. Seul le temps et les contraintes technologiques inhérentes à toute thèse expérimentale ont représenté pour moi et resteront, en particulier autour d'un montage spectroscopique si délicat et si particulier, un obstacle pour l'obtention de ces résultats. Le futur montrera si la SFG est capable d'atteindre un jour la sensibilité du SERS à la molécule unique, si l'amplification par couplage aux nanostructures permettra à terme le design de montages SFG portables à faible puissance crête ou si la SFG deviendra un outil de routine d'analyse in situ, voire de transduction, dans le domaine des (bio)capteurs. Je serai alors heureuse d'avoir pu contribuer, même modestement, par ce travail de trois années intenses et riches, au développement des outils d'analyse du futur pour les interfaces.

Quatrième partie

Annexes

Annexe A

Modélisation des permittivités diélectriques

A.1 Cas de l'or

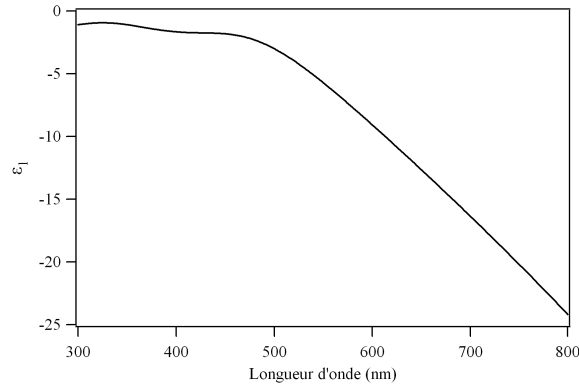
La permittivité de l'or ε_{Au} est exprimée selon le développement semi-empirique [41] :

$$\varepsilon_{Au} = \varepsilon - \frac{\omega_p^2}{\omega(\omega + i\Gamma)} + G_1(\omega) + G_2(\omega) \text{ avec } \epsilon_i(\lambda) = \frac{A_i}{\lambda_i} \left[\frac{e^{i\phi_i}}{(1/\lambda_i - 1/\lambda - i/\gamma_i)} + \frac{e^{-i\phi_i}}{(1/\lambda_i + 1/\lambda + i/\gamma_i)} \right]$$

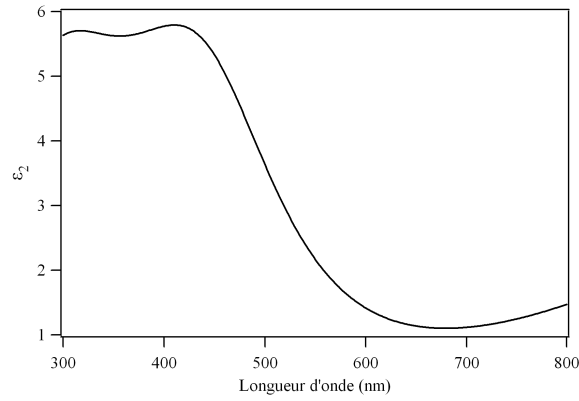
Sont notées ε la permittivité de l'or dans la limite des hautes fréquences et ϵ_i , avec $i = 1; 2$, la contribution des deux résonances inter-bandes de l'or, détaillées ci-dessus.

$$\varepsilon = 1,53 \left\| \begin{array}{l} \lambda_p = 145 \text{ nm} \\ \gamma_p = 17\,000 \text{ nm} \end{array} \right\| \left\| \begin{array}{l} A_1 = 0,94 \\ A_2 = 1,36 \end{array} \right\| \left\| \begin{array}{l} \phi_1 = -\pi/4 \\ \phi_2 = -\pi/4 \end{array} \right\| \left\| \begin{array}{l} \lambda_1 = 468 \text{ nm} \\ \lambda_2 = 331 \text{ nm} \end{array} \right\| \left\| \begin{array}{l} \gamma_1 = 2300 \\ \gamma_2 = 940 \end{array} \right\|$$

En notant $\varepsilon_{Au} = \varepsilon_1 + i\varepsilon_2$, on peut tracer les deux contributions ε_1 et ε_2 :



(a) Partie réelle



(b) Partie imaginaire

FIGURE A.1 – Permittivité diélectrique de l'or.

A.2 Cas du silicium

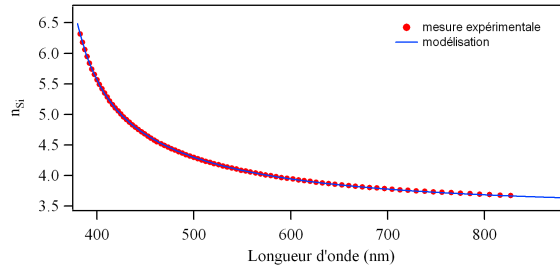
La permittivité diélectrique du silicium est définie par $\varepsilon_{si} = (n_{Si} - ik_{Si})^2$ où :

$$n_{Si} = a_n + b_{1n}e^{-(\omega - c_{1n})d_{1n}} + b_{2n}e^{-(\omega - c_{2n})d_{2n}} \quad (\text{A.1})$$

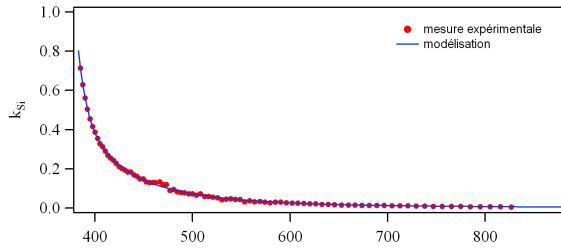
$$k_{Si} = a_k + b_{1k}e^{-(\omega - c_{1k})d_{1k}} + b_{2k}e^{-(\omega - c_{2k})d_{2k}} \quad (\text{A.2})$$

Avec

n_{Si}	k_{Si}
$a_n = 3.35521$	$a_k = -0.000521694$
$b_{1n} = 2.25087$	$b_{1k} = 2.92042$
$c_{1n} = 27607.4$	$c_{1k} = 27383.3$
$d_{1n} = -0.000744125$	$d_{1k} = -0.00169605$
$b_{2n} = 0.305424$	$b_{2k} = 0.0668382$
$c_{2n} = 12003.7$	$c_{2k} = 19704.2$
$d_{2n} = -0.000140196$	$d_{2k} = -0.000303369$



(a) Partie réelle



(b) Partie imaginaire

FIGURE A.2 – Indice du Silicium.

A.3 Cas du verre

Le verre est un milieu diélectrique isolant, sa permittivité diélectrique peu être considérée comme réelle.

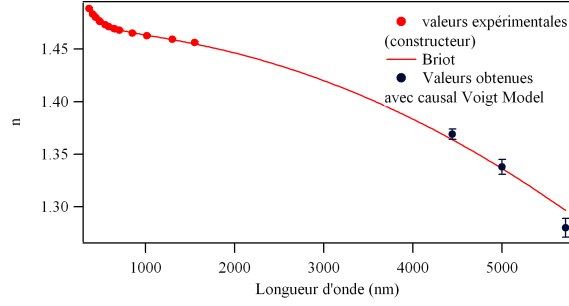
J'ai choisi d'étudier un verre particulier : le Borofloat®33. Le fournisseur donne des mesures expérimentales de l'indice pour quelques longueurs d'onde dans le visible et le proche IR. Après une recherche bibliographique, j'ai trouvé un article [159] qui étudie ce type de verre dans l'IR entre 4 et 5 μm . A partir de ces deux sources de données, il est possible d'ajuster trois types de modèles :

- Cauchy ; $n(\lambda) = A + \frac{B}{\lambda^2}$
- Sellmeier ; $n^2(\lambda) = 1 + \sum_j \frac{B_j \lambda^2}{\lambda^2 - C_j}$
- Briot ; $n(\lambda) = -d\lambda^2 + a + \frac{b}{\lambda^2} + \frac{c}{\lambda^4}$

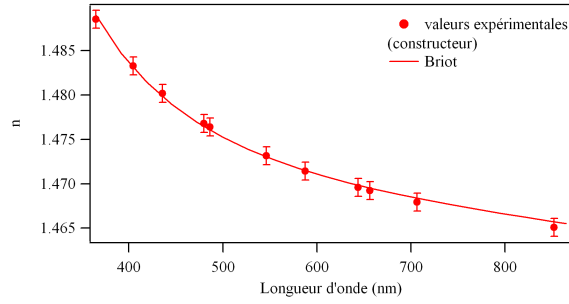
Les deux premiers modèles ne sont pas satisfaisants dans le visible et donnent un comportement aberrant dans l'IR. J'ai donc utilisé le modèle de Briot pour ajuster les mesures expérimentales et extrapoler l'indice du verre dans le visible et l'infrarouge par la relation :

$$n = -d\lambda^2 + a + \frac{b}{\lambda^2} + \frac{c}{\lambda^4}$$

Avec : $d = 5,2185 \cdot 10^{-9}$, $a = 1,4668$, $b = 1740,7$ et $c = 1,7507 \cdot 10^8$.



(a) Gamme infrarouge



(b) Gamme visible

FIGURE A.3 – Indice du verre.

A.4 Cas du platine

Dans ce cas, les données expérimentales du Palik [85] sont ajustées à partir des résultats de Majewski [160].

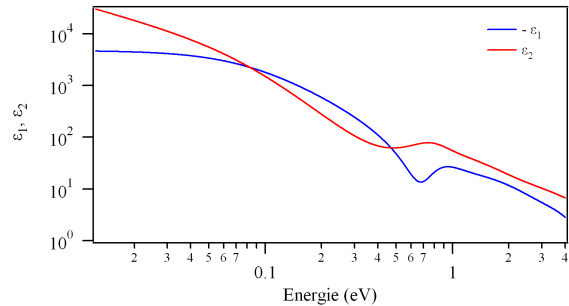


FIGURE A.4 – Indice du Platine.

Annexe B

Symétries et susceptibilité d'ordre 2

B.1 Milieux centrosymétriques

Un milieu est dit centrosymétrique si ses propriétés électroniques sont invariantes par symétrie centrale. On peut montrer dans ce cas que la susceptibilité d'ordre 2 est nulle. Considérons, pour un même matériau, deux situations symétriques : dans le premier cas, un champ \vec{E} induit une polarisation \vec{P} ; dans le second, le champ appliqué est $\vec{E} = -\vec{E}$, ce qui induit, par centrosymétrie du milieu, une polarisation $\vec{P} = -\vec{P}$. Il s'ensuit à l'ordre 2 : $\vec{P}^{(2)} = [\chi^{(2)}]\vec{E} \otimes \vec{E} = [\chi^{(2)}](-\vec{E}) \otimes (-\vec{E}) = [\chi^{(2)}]\vec{E} \otimes \vec{E} = \vec{P}^{(2)}$

On a donc à la fois $\vec{P}^{(2)} = -\vec{P}^{(2)}$ et $\vec{P}^{(2)} = \vec{P}^{(2)}$, c'est-à-dire $[\chi^{(2)}] = [0]$.

B.2 Blende, un milieu non centrosymétrique

La blende ZnS est un réseau cristallin cubique à face centrée d'anions sulfure S^{2-} dont un site tétraédrique sur deux est occupé par un cation Zn^{2+} , de sorte que les sites occupés alternent avec les sites vacants. Cette alternance assure alors la non centrosymétrie du cristal. La blende constitue donc un matériau utilisable pour générer des fréquences-sommes. Étant donné qu'elle n'absorbe pas les signaux SFG sur la gamme de fréquences qui nous intéresse, nous pouvons l'utiliser comme source SFG de référence.

B.3 Susceptibilité des échantillons plans

Afin de comprendre la forme du signal SFG généré par les échantillons préparés sur substrat de silicium, nous considérons un plan (x, y) modélisant un échantillon. Nous allons utiliser la règle de simplification suivante [161] :

Pour toute transformation $s : \begin{cases} x \rightarrow s(x) \\ y \rightarrow s(y) \\ z \rightarrow s(z) \end{cases}$ laissant les propriétés électroniques invariantes :

$$(B.1)$$

$$i, j, k = x, y, z, \text{ si } s(i)s(j)s(k) = -ijk, \text{ alors } \chi_{ijk}^{(2)} = 0. \quad (B.2)$$

Nous munissons l'échantillon d'un repère orthonormé (x, y, z) de sorte que le plan (x, y) coïncide avec celui de l'échantillon. *A priori*, les propriétés du milieu sont entre autres invariantes par (i) rotation d'axe z et (ii) réflexion miroir de plan (x, z) :

$$(i) \begin{cases} x \rightarrow -x \\ y \rightarrow -y \\ z \rightarrow z \end{cases} \text{ et } (ii) \begin{cases} x \rightarrow x \\ y \rightarrow -y \\ z \rightarrow z \end{cases} \quad (B.3)$$

La règle de simplification nous donne donc, pour la première transformation :

$$\chi_{xxx}^{(2)}, \chi_{yyy}^{(2)}, \chi_{xxy}^{(2)}, \chi_{yyx}^{(2)}, \chi_{xyx}^{(2)}, \chi_{yxy}^{(2)}, \chi_{xyy}^{(2)}, \chi_{yyx}^{(2)}, \chi_{xzz}^{(2)}, \chi_{zzx}^{(2)}, \chi_{zxx}^{(2)}, \chi_{yzz}^{(2)}, \chi_{zzz}^{(2)}, \chi_{zyz}^{(2)} = 0 \quad (B.4)$$

et pour la seconde :

$$\chi_{xyz}^{(2)}, \chi_{xzy}^{(2)}, \chi_{yxz}^{(2)}, \chi_{yzx}^{(2)}, \chi_{zxy}^{(2)}, \chi_{zyx}^{(2)} = 0 \quad (B.5)$$

Restent alors quatre termes non nuls et indépendants (en prenant en compte les invariances par rotation d'axe z) :

$$(i) \chi_{zzz}^{(2)} \quad (ii) \chi_{xxz}^{(2)} = \chi_{yyz}^{(2)} \quad (iii) \chi_{zxx}^{(2)} = \chi_{zyy}^{(2)} \quad (iv) \chi_{xzx}^{(2)} = \chi_{yzy}^{(2)} \quad (B.6)$$

C'est pourquoi l'expression de la polarisation $\vec{P}^{(2)}(\omega_{\text{SFG}})$, dirigée selon $\mathbf{p}(\theta_{\text{SFG}}) \triangleq \cos \theta_{\text{SFG}} \vec{u}_y + \sin \theta_{\text{SFG}} \vec{u}_z$, ne conserve que quatre termes. La susceptibilité effective $\chi_{\text{eff}}^{(2)}$ contient ainsi toute l'information de l'échantillon, bien qu'il faille effectuer des mesures dans d'autres configurations de polarisation que *ppp* pour pouvoir extraire ces quatre termes.

Annexe C

Microscopie Électronique à Balayage

C.1 Technique

Le microscope électronique à balayage (MEB ou SEM, de l'anglais Scanning Electron Microscope) permet d'observer et de caractériser la surface de matériaux et de dispositifs électroniques par le balayage d'un faisceau d'électrons. L'interaction des électrons du faisceau avec l'échantillon produit des signaux d'origines diverses pouvant être captés et analysés : rayons X, électrons secondaires, électrons rétrodiffusés, photons, phonons, électrons Auger. Pour la microscopie électronique, les signaux les plus intéressants sont les électrons secondaires et les électrons rétrodiffusés puisqu'ils permettent de visualiser respectivement la topographie de la surface et la composition chimique du matériau soumis à l'exposition du faisceau avec une bonne résolution (typiquement 10 nm en détection d'électrons secondaires, la taille du faisceau, la source utilisée, son énergie, et le matériau sondé ayant une influence sur ce paramètre) et une grande profondeur de champ (plusieurs centaines de micromètres pour les électrons rétrodiffusés : plus l'énergie est importante, plus la pénétration sera grande aux dépens de la résolution).

C.2 Informations obtenues

Dans le cadre d'une collaboration avec le Dr. Grégory Barbillon de l'Institut d'Électronique Fondamentale (IEF) à Orsay, j'ai pu réaliser de la microscopie utilisant les électrons secondaires. En effet, les nanoparticules utilisées ont des tailles de l'ordre de la quinzaine de nanomètres, comme déterminé au chapitre 4. Nous avons facilement imagé les échantillons réalisés sur un substrat de silicium. Les images obtenues permettent de :

- visualiser les nanoparticules individuelles
- déterminer la dispersion en taille
- visualiser l'homogénéité du dépôt
- déterminer la densité surfacique
- calculer la distance moyenne entre particules.

La visualisation des nanoparticules se fait par différence de contraste due à la différence de numéros atomiques entre l'or et le silicium. Pour déterminer la dispersion en taille, il faut traiter

les images avec un logiciel. Le choix s'est porté sur ImageJ, logiciel libre et simple d'utilisation. Il permet également de déterminer la densité surfacique ρ en estimant précisément la surface S d'une image. Il reste alors à y comptabiliser le nombre de nanoparticules N et ainsi calculer la distance moyenne $D_m = \bar{\rho} = \sqrt{\frac{N}{S}}$ entre nanoparticules. En réalisant des images dans plusieurs zones d'un même échantillon, on vérifie l'homogénéité du dépôt, c'est à dire la répartition en nanoparticules sur la surface. Je peux en déduire que, si la densité ρ est du même ordre de grandeur pour plusieurs zones de l'échantillon, ce dernier est considéré comme homogène. Visuellement, on vérifie que s'il y a des agrégats ou des particules isolées, cette répartition reste équivalente sur plusieurs zones.

Annexe D

Modes vibratoires d'élongation de CH₂ et CH₃

Le rayonnement infrarouge moyen ($400\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$) possède l'énergie nécessaire à l'excitation des états vibratoires d'élongation des liaisons moléculaires. Les spectres SFG acquis au cours de cette thèse présentent les signatures spectroscopiques des modes symétriques et asymétriques pour les groupements CH₂ et CH₃. Ces modes, dits normaux¹, sont les suivants (FIGURE D.1) :

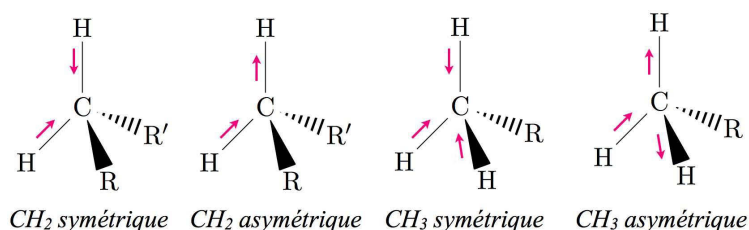


FIGURE D.1 – Représentation des modes normaux de CH₂ et de CH₃.

La résonance de Fermi du CH₃ ne correspond pas, quant à elle, à l'excitation d'un mode normal. Ce phénomène a lieu lorsque qu'un mode harmonique (multiple d'un mode normal fondamental) ou qu'une combinaison de modes fondamentaux, notés ω , est dans le voisinage d'un mode normal fondamental ω ; on parle dès lors de quasi-dégénérescence. L'approximation consistant à négliger le couplage entre les différents modes n'est alors plus valable. Comme l'a expliqué Enrico Fermi [162], si ces deux états de vibration possèdent la même symétrie, leur interaction lève cette quasi-dégénérescence en les décalant comme schématisé sur la FIGURE D.2.

1. Ces modes découlent de la diagonalisation, dans la base des coordonnées normales, du hamiltonien du groupement moléculaire (noyaux dans des potentiels harmoniques). Le potentiel y est alors exprimé comme une forme quadratique sans terme croisé.

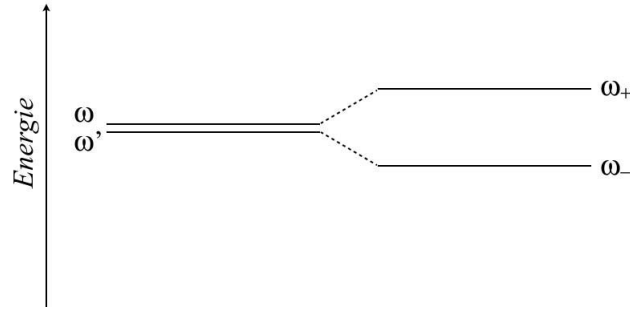


FIGURE D.2 – Levée de la quasi-dégénérescence des modes voisins ω et ω' .

En notant Φ la constante de couplage entre les deux états ω et ω' , les énergies sont données par [162] :

$$2\omega_{\pm} = \omega + \omega' \pm \sqrt{(\omega - \omega')^2 + 4\Phi^2}$$

Dans le cas du groupement méthyle, ω_+ correspond au mode normal asymétrique, et ω_- à la résonance de Fermi.

Bibliographie

- [1] P. BUFFAT et J.-P. BOREL : Size effect on the melting temperature of gold particles. *Phys. Rev. A*, 13:2287–2298, 1976.
- [2] L. TONKS et I. LANGMUIR : Oscillations in Ionized Gases. *Phys. Rev.*, 33:195–210, 1929.
- [3] D.B. HARDEN et J.M.C. TOYNBEE : The Rothschild Lycurgus Cup. *Archaeologia*, 97:179–212, 1959.
- [4] D.B. HARDEN, H. HELLENKEMPER, K. PAINTER et D. WHITEHOUSE : *Glass of the Caesars*. Olivetti, Milan, 1987.
- [5] R.C. CHIRNSIDE et P.M.C. PROFFITT : The Rothschild Lycurgus Cup : an analytical investigation. *J. Glass Studies*, 5:18, 1963.
- [6] D.J. BABER et I.C. FREESTONE : An investigation of the origin of the colour of the Lycurgus Cup by ab analytical electron microscopy. *Archaeometry*, 32:33–45, 1990.
- [7] M. FARADAY : The Bakerian Lecture : Experimental Relations of Gold (and Other Metals) to Light. *Philosophical Transactions*, 147:145–180, 1857.
- [8] D. THOMPSON : Michael Faraday’s recognition of ruby gold : the birth of modern nanotechnology. *Gold Bulletin*, 40(4):267–269, 2007.
- [9] M.-C. DANIEL et D. ASTRUC : Gold Nanoparticles : Assembly, Supramolecular Chemistry, Quantum-Size-Related Properties, and Applications toward Biology, Catalysis, and Nanotechnology. *Chemical Reviews*, 104(1):293–346, 2004.
- [10] E. SUSIE et M.A. EL-SAYED : Why gold nanoparticles are more precious than pretty gold : Noble metal surface plasmon resonance and its enhancement of the radiative and nonradiative properties of nanocrystals of different shapes. *Chem. Soc. Rev.*, 35:209–217, 2006.
- [11] M. DAS, K. SHIM, S.A. AN et D. YI : Review on gold nanoparticles and their applications. *Toxicology and Environmental Health Sciences*, 3(4):193–205, 2011.
- [12] S. PAUL, C. PEARSON, A. MOLLOY, M. A. COUSINS, M. GREEN, S. KOLLIPOULOU, P. DIMITRAKIS, P. NORMAND, D. TSOUKALAS et M. C. PETTY : Langmuir-Blodgett Film Deposition of Metallic Nanoparticles and Their Application to Electronic Memory Structures. *Nano Letters*, 3(4):533–536, 2003.
- [13] Y. MIKAMI, A. DHAKSHINAMOORTHY, M. ALVARO et H. GARCIA : Catalytic activity of unsupported gold nanoparticles. *Catal. Sci. Technol.*, 3:58–69, 2013.

- [14] S. MANOLIS et G. HERMENEGILDO : Catalysis by Supported Gold Nanoparticles : Beyond Aerobic Oxidative Processes. *Chemical Reviews*, 112(8):4469–4506, 2012.
- [15] R. WILSON : The use of gold nanoparticles in diagnostics and detection. *Chem. Soc. Rev.*, 37:2028–2045, 2008.
- [16] S.O. OBARE, R.E. HOLLOWELL et C.J. MURPHY : Sensing Strategy for Lithium Ion Based on Gold Nanoparticles. *Langmuir*, 18(26):10407–10410, 2002.
- [17] J.J. STORHOFF, R. ELGHANIAN, R.C. MUCIC, C.A. MIRKIN et R.L. LETSINGER : One-Pot Colorimetric Differentiation of Polynucleotides with Single Base Imperfections Using Gold Nanoparticle Probes. *Journal of the American Chemical Society*, 120(9):1959–1964, 1998.
- [18] A. WIJAYA et K. HAMAD-SCHIFFERLI : Ligand Customization and DNA Functionalization of Gold Nanorods via Round-Trip Phase Transfer Ligand Exchange. *Langmuir*, 24(18):9966–9969, 2008.
- [19] X. HUANG, S. NERETINA et M.A. EL-SAYED : Gold Nanorods : From Synthesis and Properties to Biological and Biomedical Applications. *Advanced Materials*, 21(48):4880–4910, 2009.
- [20] L. DUCHESNE, D. GENTILI, M. COMES-FRANCHINI et D.G. FERNIG : Robust ligand shells for biological applications of gold nanoparticles. *Langmuir*, 24(23):13572–13580, 2008.
- [21] D.B. BUXTON, S.C. LEE, S.A. WICKLINE et M. FERRARIAND : Recommendations of the National Heart. *American Heart Association*, Circulation 108:2737–2742, 2003.
- [22] W.J. PARAK, D. GERION, T. PELLEGRINO, D. ZANCHET, C. MICHEEL, S.C. WILLIAMS, R. BOUDREAU, M.A.L. GROS, C.A. LARABELL et A.P. ALIVISATOS : Biological applications of colloidal nanocrystals. *Nanotechnology*, 14:R15–R27, 2003.
- [23] X. HUANG et M.A. EL-SAYED : Gold nanoparticles : Optical properties and implementations in cancer diagnosis and photothermal therapy. *Journal of Advanced Research*, 1(1):13–28, 2010.
- [24] S.K. GHOSH et T. PAL : Interparticle Coupling Effect on the Surface Plasmon Resonance of Gold Nanoparticles : From Theory to Applications. *Chemical Reviews*, 107(11):4797–4862, 2007.
- [25] D.A. GILJOHANN, D.S. SEFEROS, W.L. DANIEL, M.D. MASSICH, P.C. PATEL et C.A. MIRKIN : Gold Nanoparticles for Biology and Medicine. *Angewandte Chemie International Edition*, 49(19):3280–3294, 2010.
- [26] E. BOISSELIER et D. ASTRUC : Gold nanoparticles in nanomedicine : preparations, imaging, diagnostics, therapies and toxicity. *Chem. Soc. Rev.*, 38:1759–1782, 2009.
- [27] N. LEWINSKI, V. COLVIN et R. DREZEK : Cytotoxicity of Nanoparticles. *Small*, 4(1):26–49, 2008.
- [28] C.J. MURPHY, A.M. GOLE, J.W. STONE, P.N. SISCO, Alaaldin M. ALKILANY, E.C. GOLD-SMITH et S.C. BAXTER : Gold Nanoparticles in Biology : Beyond Toxicity to Cellular Imaging. *Accounts of Chemical Research*, 41(12):1721–1730, 2008.

- [29] W.J. STARK, P.R. STOESSEL, W. WOHLLEBEN et A. HAFNER : Industrial applications of nanoparticles. *Chem. Soc. Rev.*, pages 5793–5805, 2015.
- [30] J. CONDE, J. ROSA, J.C. LIMA et P.V. BAPTISTA : Nanophotonics for Molecular Diagnostics and Therapy Applications. *International Journal of Photoenergy*, 2012, 2012.
- [31] G. MIE : Beiträge zur Optik trüber Medien, speziell kolloidaler Metallösungen. *Annalen der Physik*, 330(3):377–445, 1908.
- [32] R. CLAUSIUS : *Die mechanische U'grmtheorie*. 2. 1879.
- [33] O.F. MOSSOTTI : *Mem. di mathem. e fisica in Modena*. 24 11. 1850.
- [34] C.F. BOHREN et D.R. HUFFMAN : *Absorption and scattering of light by small particles*. Wiley, 1983.
- [35] P. BOUGUER : *Essai d'Optique sur la gradation de la lumière*. C. Jombert, 1729.
- [36] J.H. LAMBERT : *Photometria, sive de mensura et gradibus luminis, colorum et umbrae, Sumptibus Vidae Eberhardi Klett*. 1760.
- [37] C. KITTEL : *Physique de l'état solide*. Dunod, 2007.
- [38] W. NEIL, N. ASHCROFT et D. MERMIN : *Physique des solides*. EDP Sciences, 2002.
- [39] M. FOX : *Optical Properties of Solids*. Oxford University press, 2001.
- [40] P.B. JOHNSON et R.W. CHRISTY : Optical Constants of the Noble Metals. *Phys. Rev. B*, 6:4370–4379, 1972.
- [41] P.G. ETCHEGOIN, E.C. LE RU et M. MEYER : An analytic model for the optical properties of gold. *The Journal of Chemical Physics*, 125:164705, 2006. erratum publié en 2007.
- [42] W. HAISS, T.K.T. NGUYEN, J. AVEYARD et D.G. FERNIG : Determination of size and concentration of gold nanoparticles from UV-Vis spectra. *Anal. Chem.*, 79:4215–4221, 2007.
- [43] M. MEIER et A. WOKAUN : Enhanced fields on large metal particles : dynamic depolarization. *Optics Letters*, 8(11):581–583, 1983.
- [44] A. MOROZ : Depolarization field of spheroidal particles. *J. Opt. Soc. Am. B*, 26(3):517–527, 2009.
- [45] P.A. BOBBERT et J. VliegER : The polarizability of a spheroidal particle on a substrate. *Physica A : Statistical Mechanics and its Applications*, 147(1-2):115–141, 1987.
- [46] C.E. ROMÁN-VELÁZQUEZ, C. NOGUEZ et R.G. BARRERA : Substrate effects on the optical properties of spheroidal nanoparticles. *Phys. Rev. B*, 61:10427–10436, 2000.
- [47] C. NOGUEZ : Surface Plasmons on Metal Nanoparticles : The Influence of Shape and Physical Environment. *The Journal of Physical Chemistry C*, 111(10):3806–3819, 2007.
- [48] J.C. MAXWELL-GARNETT : Colours in Metal Glasses and in Metallic Films. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London A : Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 203(359-371):385–420, 1904.
- [49] D.J. BERGMAN : The dielectric constant of a composite material-A problem in classical physics. *Physics Reports*, 43(9):377–407, 1978.

- [50] D.E. ASPNES, J.B. THEETEN et F. HOTTIER : Investigation of effective-medium models of microscopic surface roughness by spectroscopic ellipsometry. *Phys. Rev. B*, 20:3292–3302, 1979.
- [51] D.A.G. BRUGGEMAN : Berechnung verschiedener physikalischer Konstanten von heterogenen Substanzen. i. Dielektrizitätskonstanten und Leitfähigkeiten der Mischkörper aus isotropen Substanzen. *Annalen der Physik*, 416(8):665–679, 1935.
- [52] P. NORDLANDER, C. OUBRE, E. PRODAN, K. LI et M.I. STOCKMAN : Plasmon Hybridization in Nanoparticle Dimers. *Nano Letters*, 4(5):899–903, 2004.
- [53] J. ZULOAGA, E. PRODAN et P. NORDLANDER : Quantum Description of the plasmon Resonances of a Nanoparticle Dimer. *Nano Letters*, 9(2):887–891, 2009.
- [54] P.K. JAIN, W. HUANG et M.A. EL-SAYED : On the Universal Scaling Behavior of the Distance Decay of Plasmon Coupling in Metal Nanoparticle Pairs : A plasmon Ruler Equation. *Nano Letters*, 7(7):2080–2088, 2007.
- [55] Z. ZHONG, S. PATSKOVSKYY, P. BOUVRETTE, J.H.T. LUONG et A. GEDANKEN : The Surface Chemistry of Au Colloids and Their Interactions with Functional Amino Acids. *The Journal of Physical Chemistry B*, 108(13):4046–4052, 2004.
- [56] J. LIAO, Y. ZHANG, W. YU, L. XU, C. GE, J. LIU et N. GU : Linear aggregation of gold nanoparticles in ethanol. *Colloids and Surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects*, 223(1-3):177–183, 2003.
- [57] K.-H. SU, Q.-H. WEI, X. ZHANG, J.J. MOCK, D.R. SMITH et S. SCHULTZ : Interparticle Coupling Effects on Plasmon Resonances of Nanogold Particles. *Nano Letters*, 3(8):1087–1090, 2003.
- [58] H. LANGE, B.H. JUÁREZ, A. CARL, M. RICHTER, N.G. BASTÚS, H. WELLER, C. THOMSEN, R.E von KLITZING et A. KNORR : Tunable Plasmon Coupling in Distance-Controlled Gold Nanoparticles. *Langmuir*, 28(24):8862–8866, 2012.
- [59] M. QUINTEN : *Optical Properties of Nanoparticles Systems*. Wiley-VCH, 2011.
- [60] S. YOO et Q.-H. PARK : Effective permittivity for resonant plasmonic nanoparticle systems via dressed polarizability. *Opt. Express*, 20(15):16480–16489, 2012.
- [61] E. DURAND : *Électrostatique tome III- Méthodes de calculs diélectriques*. Mason, 1966.
- [62] W. ABIDI, P. R. SELVAKANNAN, Y. GUILLET, I. LAMPRE, P. BEAUNIER, B.E. PANSU, B. PALPANT et H. REMITA : One-Pot Radiolytic Synthesis of Gold Nanorods and Their Optical Properties. *The Journal of Physical Chemistry C*, 114(35):14794–14803, 2010.
- [63] F. KIM, J.H. SONG et P. YANG : Photochemical Synthesis of Gold Nanorods. *Journal of the American Chemical Society*, 124(48):14316–14317, 2002.
- [64] J. VENERMO et A. SIHVOLA : Dielectric polarizability of circular cylinder. *Journal of Electrostatics*, 63(2):101–117, 2005.
- [65] C.M. PRADIER et Y.J. CHABAL, éditeurs. *Biointerface Characterization by Advanced IR Spectroscopy*. Elsevier, 2012.

- [66] D.A. SKOOG, F.J. HOLLER et T.A. NIEMAN : *Principes d'analyse instrumentale*. De Boeck, 2003.
- [67] R. AROCA, éditeur. *Surface-Enhanced Vibrational Spectroscopy*. Wiley, 2006.
- [68] K.-K. HUNG, U. STEGE et D.K. HORE : Ir Absorption, Raman Scattering, and IR-Vis Sum-Frequency Generation Spectroscopy as Quantitative Probes of Surface Structure. *Applied Spectroscopy Reviews*, 50(4):351–376, 2015.
- [69] S. ENOCH et N. BONOD, éditeurs. *Plasmonics : From Basics to Advanced Topics*. Springer, 2012.
- [70] M. BEN HADDADA, J. BLANCHARD, S. CASALE, J.-M. KRAFFT, A. VALLÉE, C. MÉTHIVIER et S. BOUJDAY : Optimizing the immobilization of gold nanoparticles on functionalized silicon surfaces : amine- vs thiol-terminated silane. *Gold bulletin : a quarterly review of research on gold and its applications in industry*, 46(4):335, 2013.
- [71] P. GUYOT-SIONNEST, J.H. HUNT et Y.R. SHEN : Sum-frequency vibrational spectroscopy of a Langmuir film : Study of molecular orientation of a two-dimensional system. *Phys. Rev. Lett.*, 59:1597–1600, 1987.
- [72] R.W. BOYD : *Nonlinear optics*. Academic Press, Elsevier, 2003. 2nd edition.
- [73] A. PEREMANS, Y. CAUDANO, P. A. THIRY, P. DUMAS, W.Q. ZHANG, A. LE RILLE et A. TADJEDDINE : Electronic Tuning of Dynamical Charge Transfer at an Interface : K Doping of $C_{60}/ag(111)$. *Phys. Rev. Lett.*, 78:2999–3002, 1997.
- [74] N. BLOEMBERGEN : Nonlinear optics and spectroscopy. *Rev. Mod. Phys.*, 54:685–695, 1982.
- [75] N. BLOEMBERGEN : *Nonlinear optics*. World Scientific Publishing, 1996. 4th edition.
- [76] X. ZHUANG, P.B. MIRANDA, D. KIM et Y.R. SHEN : Mapping molecular orientation and conformation at interfaces by surface nonlinear optics. *Phys. Rev. B*, 59:12632–12640, 1999.
- [77] A.A. MANI : *Development of a Sum-Frequency Generation Spectrometer*. Thèse de doctorat, Facultés Universitaires Notre-Dame de la Paix, Namur, 2004.
- [78] A. Le RILLE et A. TADJEDDINE : In situ visible-infrared sum and difference frequency generation at the electrochemical interface. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 467(1-2):238–248, 1999.
- [79] B. BUSSON et A. TADJEDDINE : Non-Uniqueness of Parameters Extracted from Resonant Second-Order Nonlinear Optical Spectroscopies. *The Journal of Physical Chemistry C*, 113(52):21895–21902, 2009.
- [80] Y.J. CHABAL : Surface infrared spectroscopy. *Surface Science Reports*, 8(5-7):211–357, 1988.
- [81] J.A. MIELCZARSKI et R. H. YOON : Fourier transform infrared external reflection study of molecular orientation in spontaneously adsorbed layers on low-absorption substrates. *The Journal of Physical Chemistry*, 93(5):2034–2038, 1989.
- [82] H. BRUNNER, U. MAYER et H. HOFFMANN : External Reflection Infrared Spectroscopy of Anisotropic Adsorbate Layers on Dielectric Substrates. *Applied Spectroscopy*, 51(2):209–217, 1997.

- [83] K.C. GRABAR, R.G. FREEMAN, M.B. HOMMER et M.J. NATAN : Preparation and Characterization of Au Colloid Monolayers. *Analytical Chemistry*, 67(4):735–743, 1995.
- [84] J.D.E. MCINTYRE et D.E. ASPNES : Differential reflection spectroscopy of very thin surface films. *Surface Science*, 24(2):417–434, 1971.
- [85] E.D. PALIK, éditeur. *Handbook of Optical Constants of Solids*. Academic Press, Burlington, 2002.
- [86] J.-C. AUGER et B. STOUT : A recursive centered T-Matrix algorithm to solve the multiple scattering equation : numerical validation. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, 79-80:533–547, 2003.
- [87] B. STOUT, J.C. AUGER et A. DEVILEZ : Recursive T-matrix algorithm for resonant multiple scattering : applications to Localized plasmon excitations. *J. Opt. Soc. Am. A*, 25(10):2549–2557, 2008.
- [88] K.S. MAYYA, V. PATIL et M. SASTRY : On the Stability of Carboxylic Acid Derivatized Gold Colloidal Particles : The Role of Colloidal Solution pH Studied by Optical Absorption Spectroscopy. *Langmuir*, 13(15):3944–3947, 1997.
- [89] J. NAM, N. WON, H. JIN, H. CHUNG et S. KIM : pH-Induced Aggregation of Gold Nanoparticles for Photothermal Cancer Therapy. *Journal of the American Chemical Society*, 131(38):13639–13645, 2009.
- [90] W. PATUNGWASA et J.H. HODAK : pH tunable morphology of the gold nanoparticles produced by citrate reduction. *Materials Chemistry and Physics*, 108(1):45–54, 2008.
- [91] D. LI, C. and Li, G. WAN, J. XU et W. HOU : Facile synthesis of concentrated gold nanoparticles with low size-distribution in water : temperature and pH controls. *Nanoscale Research Letters*, 6(1):440, 2011.
- [92] J. KIMLING, M. MAIER, B. OKENVE, V. KOTAIDIS, H. BALLOT et A. PLECH : Turkevich Method for Gold Nanoparticle Synthesis Revisited. *The Journal of Physical Chemistry B*, 110(32):15700–15707, 2006.
- [93] S. YANG, Y. WANG, Q. WANG, R. ZHANG et B. DING : UV irradiation induced formation of Au nanoparticles at room temperature : The case of pH values. *Colloids and Surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects*, 301(1-3):174–183, 2007.
- [94] J. TURKEVICH, P.C. STEVENSON et J. HILLIER : A study of the nucleation and growth processes in the synthesis of colloidal gold. *Discuss. Faraday Soc.*, 11:55–75, 1951.
- [95] G. FRENS : Controlled Nucleation for the Regulation of the Particle Size in Monodisperse Gold Suspensions. *Nature Physical Science*, 241:20–22, 1973.
- [96] G. FRENS : Particle size and sol stability in metal colloids. *Kolloid-Zeitschrift und Zeitschrift für Polymere*, 250(7):736–741, 1972.
- [97] J.W. SLOT et H.J. GEUZE : A method to prepare isodisperse colloidal gold sols in the size range 3-17nm. *Ultramicroscopy*, 15(4):383, 1984.
- [98] J. TUORINIEMI, A.-C. J.H. JOHNSON, J. PEREZ HOLMBERG, S. GUSTAFSSON, J.A. GALLEGU-URREA, E. OLSSON, J.B.C. PETTERSSON et M. HASSELLÖV : Intermethod

- comparison of the particle size distributions of colloidal silica nanoparticles. *Science and Technology of Advanced Materials*, 15(3):035009, 2014.
- [99] J. JUNG, K. NA, J. LEE, K.-W. KIM et J. HYUN : Enhanced surface plasmon resonance by Au nanoparticles immobilized on a dielectric SiO₂ layer on a gold surface. *Analytica Chimica Acta*, 651(1):91–97, 2009.
- [100] P. ALLONGUE, V. KIELING et H. GERISCHER : Etching mechanism and atomic structure of H-Si(111) surfaces prepared in NH₄F. *Electrochimica Acta*, 40(10):1353–1360, 1995. 6th International Fischer Symposium on Nanotechniques in Electrochemistry.
- [101] P. ALLONGUE, C. Henry de VILLENEUVE, S. MORIN, R. BOUKHERROUB et D.D.M. WAYNER : The preparation of flat H-Si(111) surfaces in 40% NH₄F revisited. *Electrochimica Acta*, 45(28):4591–4598, 2000.
- [102] J.C. LOVE, L.A. ESTROFF, J.K. KRIEBEL, R.G. NUZZO et G.M. WHITESIDES : Self-Assembled Monolayers of Thiolates on Metals as a Form of Nanotechnology. *Chemical Reviews*, 105(4):1103–1170, 2005.
- [103] D. LOSIC, J.J. GOODING, J. G. SHAPTER, D.B. HIBBERT et K. SHORT : The Influence of the Underlying Gold Substrate on Glucose Oxidase Electrodes Fabricated Using Self-Assembled Monolayers. *Electroanalysis*, 13(17):1385–1393, 2001.
- [104] G.E. POIRIER : Characterization of Organosulfur Molecular Monolayers on Au(111) using Scanning Tunneling Microscopy. *Chemical Reviews*, 97(4):1117–1128, 1997.
- [105] J. SAGIV : Organized monolayers by adsorption. 1. Formation and structure of oleophobic mixed monolayers on solid surfaces. *Journal of the American Chemical Society*, 102(1):92–98, 1980.
- [106] A. ULMAN : Formation and Structure of Self-Assembled Monolayers. *Chemical Reviews*, 96(4):1533–1554, 1996.
- [107] L.T. ZHURAVLEV : Concentration of hydroxyl groups on the surface of amorphous silicas. *Langmuir*, 3(3):316–318, 1987.
- [108] D. CONNOLLY, B. TWAMLEY et B. PAULL : High-capacity gold nanoparticle functionalised polymer monoliths. *Chem. Commun.*, 46:2109–2111, 2010.
- [109] L. JIA, Y. LU, J. SHAO, X.-J. LIANG et Y. XU : Nanoproteomics : a new sprout from emerging links between nanotechnology and proteomics. *Trends in Biotechnology*, 31(2):99–107, 2013.
- [110] J. ZHENG, Z. ZHU, H. CHEN et Z. LIU : Nanopatterned Assembling of Colloidal Gold Nanoparticles on Silicon. *Langmuir*, 16(10):4409–4412, 2000.
- [111] N. NATH et A. CHILKOTI : A Colorimetric Gold Nanoparticle Sensor To Interrogate Biomolecular Interactions in Real Time on a Surface. *Analytical Chemistry*, 74(3):504–509, 2002.
- [112] S.E. WILLIAMS, P.R. DAVIES, J.L. BOWEN et C.J. ALLENDER : Controlling the Nanoscale Patterning of AuNPs on Silicon Surfaces. *Nanomaterials*, 3:192–203, 2013.

- [113] D. AUREAU, Y. VARIN, K. ROODENKO, O. SEITZ, O. PLUCHERY et Y.J. CHABAL : Controlled Deposition of Gold Nanoparticles on Well-Defined Organic Monolayer Grafted on Silicon Surfaces. *The Journal of Physical Chemistry C*, 114(33):14180–14186, 2010.
- [114] C. HUMBERT, B. BUSSON, J.-P. ABID, C. SIX, H.H. GIRAULT et A. TADJEDDINE : Self-assembled organic monolayers on gold nanoparticles : A study by sum-frequency generation combined with UV-Vis spectroscopy. *Electrochimica Acta*, 50(15):3101–3110, 2005. Electrochemistry at Nanoscale Structuring, Characterization and Theories 2nd Spring Meeting of the International Society of Electrochemistry (ISE).
- [115] O. PLUCHERY, C. HUMBERT, M. VALAMANESH, E. LACAZE et B. BUSSON : Enhanced detection of thiophenol adsorbed on gold nanoparticles by SFG and DFG nonlinear optical spectroscopy. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 11:7729–7737, 2009.
- [116] J.-J. MAX et C. CHAPADOS : Infrared spectroscopy of aqueous carboxylic acids : Comparison between different acids and their salts. *The Journal of Physical Chemistry A*, 108(16):3324–3337, 2004.
- [117] R.M. PASTERNAK, S. RIVILLON AMY et Y.J. CHABAL : Attachment of 3-(aminopropyl)triethoxysilane on silicon oxide surfaces : Dependence on solution temperature. *Langmuir*, 24(22):12963–12971, 2008.
- [118] J. KIM, G.J. HOLINGA et G.A. SOMORJAI : Curing Induced Structural Reorganization and Enhanced Reactivity of Amino-Terminated Organic Thin Films on Solid Substrates : Observations of Two Types of Chemically and Structurally Unique Amino Groups on the Surface. *Langmuir*, 27(9):5171–5175, 2011.
- [119] C. HUMBERT, O. PLUCHERY, E. LACAZE, A. TADJEDDINE et B. BUSSON : A multiscale description of molecular adsorption on gold nanoparticles by nonlinear optical spectroscopy. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 14:280–289, 2012.
- [120] C. HUMBERT, O. PLUCHERY, E. LACAZE, A. TADJEDDINE et B. BUSSON : Optical spectroscopy of functionalized gold nanoparticles assemblies as a function of the surface coverage. *Gold Bulletin*, 46(4):299–309, 2013.
- [121] B. BOURGUIGNON, W. ZHENG, S. CARREZ, A. OUVARD, F. FOURNIER et H. DUBOST : Deriving the complete molecular conformation of self-assembled alkanethiol molecules from sum-frequency generation vibrational spectra. *Phys. Rev. B*, 79:125433, 2009.
- [122] M. HIMMELHAUS, F. EISERT, M. BUCK et M. GRUNZE : Self-Assembly of n-Alkanethiol Monolayers. A Study by IR-Visible Sum Frequency Spectroscopy (SFG). *The Journal of Physical Chemistry B*, 104(3):576–584, 2000.
- [123] L.J. RICHTER, C.S.-C. YANG, P.T. WILSON, C.A. HACKER, R.D. van ZEE, J.J. STAPLETON, D.L. ALLARA, Y. YAO et J.M. TOUR : Optical Characterization of Oligo(phenylene-ethynylene) Self-Assembled Monolayers on Gold. *The Journal of Physical Chemistry B*, 108(33):12547–12559, 2004.
- [124] P. GUYOT-SIONNEST et Y.R. SHEN : Bulk contribution in surface second-harmonic generation. *Phys. Rev. B*, 38:7985–7989, 1988.

- [125] A.G. LAMBERT, D.J. NEIVANDT, R.A. MCALONEY et P.B. DAVIES : A Protocol for the Reproducible Silanization of Mica Validated by Sum Frequency Spectroscopy and Atomic Force Microscopy. *Langmuir*, 16(22):8377–8382, 2000.
- [126] Y.J. YANG et S. HU : The deposition of highly uniform and adhesive nanocrystalline PbS film from solution. *Thin Solid Films*, 516(18):6048 – 6051, 2008.
- [127] E. TYRODE et J.F.D. LILJEBLAD : Water Structure Next to Ordered and Disordered Hydrophobic Silane Monolayers : A Vibrational Sum Frequency Spectroscopy Study. *The Journal of Physical Chemistry C*, 117(4):1780–1790, 2013.
- [128] J. WEBER, T. BALGAR et E. HASSELBRINK : Conformational disorder in alkylsiloxane monolayers at elevated temperatures. *The Journal of Chemical Physics*, 139(24):244902, 2013.
- [129] H. WANG, A. SAPI, C.M. THOMPSON, F. LIU, D. ZHEREBETSKYY, J.M. KRIER, L.M. CARL, X. CAI, L.-W. WANG et G.A. SOMORJAI : Dramatically Different Kinetics and Mechanism at Solid/Liquid and Solid/Gas Interfaces for Catalytic Isopropanol Oxidation over Size-Controlled Platinum Nanoparticles. *Journal of the American Chemical Society*, 136(29):10515–10520, 2014.
- [130] K. UOSAKI, H.i NOGUCHI, R. YAMAMOTO et S. NIHONYANAGI : Interfacial Molecular Structures of Polyelectrolyte Brush in Contact with Dry Nitrogen, Water Vapor, Liquid Water, and Aqueous Electrolyte Solution Studied by Sum Frequency Generation Spectroscopy. *Journal of the American Chemical Society*, 132(48):17271–17276, 2010.
- [131] Y. TONG, E. TYRODE, M. OSAWA, N. YOSHIDA, T. WATANABE, A. NAKAJIMA et S. YE : Preferential Adsorption of Amino-Terminated Silane in a Binary Mixed Self-Assembled Monolayer. *Langmuir*, 27(9):5420–5426, 2011.
- [132] J.-W. PARK et J.S. SHUMAKER-PARRY : Strong Resistance of Citrate Anions on Metal Nanoparticles to Desorption under Thiol Functionalization. *ACS Nano*, 9(2):1665–1682, 2015.
- [133] G. SOCRATES : *Infrared and Raman Characteristic Group Frequencies : Tables and Chart*. Wiley, 2004.
- [134] C. WEERAMAN, A.K. YATAWARA, A.N. BORDENYUK et A.V. BENDERSKII : Effect of Nanoscale Geometry on Molecular Conformation : Vibrational Sum-Frequency Generation of Alkanethiols on Gold Nanoparticles. *Journal of the American Chemical Society*, 128(44): 14244–14245, 2006.
- [135] R. LU, W. GAN, B.-H. WU, Z. ZHANG, Y. GUO et H.-F. WANG : C-H Stretching Vibrations of Methyl, Methylene and Methine Groups at the Vapor/Alcohol (n = 1-8) Interfaces. *The Journal of Physical Chemistry B*, 109(29):14118–14129, 2005.
- [136] D. LIN-VIEN, N.B. COLTHUP et J.G. FATELEY, W.G. and Grasselli : *The Handbook of Infrared and Raman Characteristic Frequencies of Organic Molecules*. Academic Press, 1991.

- [137] M. ZHU, M.Z. LERUM et W. CHEN : How To Prepare Reproducible, Homogeneous, and Hydrolytically Stable Aminosilane-Derived Layers on Silica. *Langmuir*, 28(1):416–423, 2012.
- [138] L. DALSTEIN, M. BEN HADDADA, G. BARBILLON, C. HUMBERT, A. TADJEDDINE, S. BOUJDAY et B. BUSSON : Revealing the Interplay between Adsorbed Molecular Layers and Gold Nanoparticles by Linear and Nonlinear Optical Properties. *The Journal of Physical Chemistry C*, 119(30):17146–17155, 2015.
- [139] J.F.D. LILJEBLAD et E. TYRODE : Vibrational Sum Frequency Spectroscopy Studies at Solid/Liquid Interfaces : Influence of the Experimental Geometry in the Spectral Shape and Enhancement. *The Journal of Physical Chemistry C*, 116(43):22893–22903, 2012.
- [140] A.L. MOREL, S. BOUJDAY, C. MÉTHIVIER, J.-M. KRAFFT et C.-M. PRADIER : Biosensors elaborated on gold nanoparticles, a pm-irras characterisation of the igg binding efficiency. *Talanta*, 85(1):35 – 42, 2011.
- [141] A.L. MOREL, R.-M. VOLMANT, C. MÉTHIVIER, J.-M. KRAFFT, S. BOUJDAY et C.-M. PRADIER : Optimized immobilization of gold nanoparticles on planar surfaces through alkyldithiols and their use to build 3D biosensors. *Colloids and Surfaces B : Biointerfaces*, 81(1):304 – 312, 2010.
- [142] D. LIS, Y. CAUDANO, M. HENRY, S. DEMOUSTIER-CHAMPAGNE, E. FERAIN et F. CECCHET : Selective Plasmonic Platforms Based on Nanopillars to Enhance Vibrational Sum-Frequency Generation Spectroscopy. *Advanced Optical Materials*, 1(3):244–255, 2013.
- [143] S. SCHLÜCKER : Surface-Enhanced Raman Spectroscopy : Concepts and Chemical Applications. *Angewandte Chemie International Edition*, 53(19):4756–4795, 2014.
- [144] A. D. MCFARLAND, M.A. YOUNG, J.A. DIERINGER et R.P. VAN DUYN : Wavelength-scanned surface-enhanced raman excitation spectroscopy. *The Journal of Physical Chemistry B*, 109(22):11279–11285, 2005.
- [145] G. CAO, G. HAJISALEM, W. LI, F. HOF et R. GORDON : Quantification of an exogenous cancer biomarker in urinalysis by Raman Spectroscopy. *Analyst*, 139:5375–5378, 2014.
- [146] X. ZHIDA : *Surface Eenhanced Raman Spectroscopy based on black silver and micro-pyramids array*. Thèse de doctorat, University of Illinois at Urbana-Champaign, 2011.
- [147] J. CLAVILIER, R. FAURE, G. GUINET et R. DURAND : Preparation of monocrystalline Pt microelectrodes and electrochemical study of the plane surfaces cut in the direction of the 111 and 110 planes. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, 107(1):205 – 209, 1979.
- [148] T.-a. ISHIBASHI et H. ONISHI : A multiplex infrared-visible sum-frequency spectrometer with wavelength tunability of the visible probe. *Applied Physics Letters*, 81(7):1338–1340, 2002.
- [149] P.A. COVERT et D.K. HORE : Assessing the Gold Standard : The Complex Vibrational Nonlinear Susceptibility of Metals. *The Journal of Physical Chemistry C*, 119(1):271–276, 2015.

- [150] X. ZHUANG, P.B. MIRANDA, D. KIM et Y.R. SHEN : Mapping molecular orientation and conformation at interfaces by surface nonlinear optics. *Phys. Rev. B*, 59:12632–12640, 1999.
- [151] A.V. PETUKHOV : Sum-frequency generation on isotropic surfaces : General phenomenology and microscopic theory for jellium surfaces. *Phys. Rev. B*, 52:16901–16911, Dec 1995.
- [152] J.A. MAYTORENA, B.S. MENDOZA et W.L. MOCHÁN : Theory of surface sum frequency generation spectroscopy. *Phys. Rev. B*, 57:2569–2579, 1998.
- [153] B.S. MENDOZA, W.L. MOCHÁN et J.A. MAYTORENA : Visible-infrared sum and difference frequency generation at adsorbate-covered Au. *Phys. Rev. B*, 60:14334–14340, 1999.
- [154] A.G. LAMBERT, D.J. NEIVANDT, A.M BRIGGS, E.W. USADI et P.B. DAVIES : Interference Effects in Sum Frequency Spectra from Monolayers on Composite Dielectric/Metal Substrates. *The Journal of Physical Chemistry B*, 106(21):5461–5469, 2002.
- [155] Y. TONG, Y. ZHAO, N. LI, M. OSAWA, P.B. DAVIES et S. YE : Interference effects in the sum frequency generation spectra of thin organic films. i. Theoretical modeling and simulation. *The Journal of Chemical Physics*, 133(3), 2010.
- [156] A.N. BORDENYUK, C. WEERAMAN, A. YATAWARA, H.D. JAYATHILAKE, I. STIOPKIN, Y. LIU et A.V. BENDERSKII : Vibrational Sum Frequency Generation Spectroscopy of Dodecanethiol on Metal Nanoparticles. *The Journal of Physical Chemistry C*, 111(25):8925–8933, 2007.
- [157] S. BENGHORIEB, R. SAOUDI et A. TISHCHENKO : Extraction of the 3D Plasmon Field. *Plasmonics*, 6(3):445–455, 2011.
- [158] H-T. RONG, S. FREY, Y-J. YANG, M. ZHARNIKOV, M. BUCK, M. WÜHN, C. WÖLL, et G. HELMCHEN : On the Importance of the Headgroup Substrate Bond in Thiol Monolayers : A Study of Biphenyl-Based Thiols on Gold and Silver. *Langmuir*, 17(5):1582–1593, 2001.
- [159] D. DE SOUSA MENESES, G. GRUENER, M. MALKI et P. ECHEGUT : Causal Voigt profile for modeling reflectivity spectra of glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 351(2):124–129, 2005.
- [160] A.D. RAKIĆ, A.B. DJURIŠIĆ, J.M. ELAZAR et M.L. MAJEWSKI : Optical properties of metallic films for vertical-cavity optoelectronic devices. *Appl. Opt.*, 37(22):5271–5283, 1998.
- [161] F.G. FUMI : Physical properties of crystals : the direct-inspection method. *Acta Crystallographica*, 5(1):44–48, 1952.
- [162] E. FERMI : Über den Ramaneffekt des Kohlendioxyds. *Zeitschrift für Physik*, pages 250–259, 1931.

Titre : Etude par spectroscopie optique non linéaire du couplage entre plasmon de surface de nanoparticules métalliques et excitation vibrationnelle de molécules adsorbées à leur surface

Mots clés : optique non linéaire, spectroscopie vibrationnelle, plasmonique, génération de fréquence somme, fonctionnalisation de surface

Résumé : Les propriétés optiques des nanoparticules métalliques, caractérisées par l'existence d'une résonance plasmon de surface (SPR) dans le domaine visible, sont aujourd'hui couramment utilisées afin de détecter et de caractériser des espèces chimiques, en solution ou déposées sur des substrats (dans les capteurs par exemple). Dans ce travail, j'ai optimisé la réalisation puis la caractérisation physico-chimique et optique d'interfaces composées de nanoparticules d'or d'environ 15 nm de diamètre sur des substrats de silicium et de verre fonctionnalisés par des silanes, à l'aide de méthodes d'optique linéaire et non linéaire. La spectroscopie UV-visible en réflexion et transmission, couplée aux microscopies électronique et à force atomique, et aidée par la modélisation, m'a permis de corréler les propriétés optiques des particules à leur densité locale sur la surface. La spectroscopie optique non linéaire par génération de fréquence somme (SFG) permet de sonder la chimie de surface des particules et du substrat ainsi que de tirer parti de l'amplification locale des montré qu'elle amplifie

effectivement des signaux SFG moléculaires peu intenses processus optiques par excitation de la SPR. Après avoir de la couche de silanes, j'ai révélé la présence dans la couche organique de greffage de groupements méthyles résultant d'une réaction de silanisation incomplète, démontré le lien entre la stabilité temporelle chimique et plasmonique des interfaces et l'irradiation laser, caractérisé finement la qualité de fonctionnalisation des particules par des thiols et montré la relation de proportionnalité entre réponses optiques linéaire et non linéaire en surface. Finalement, j'ai étudié directement le processus d'amplification de la SFG par le couplage à la SPR en réalisant une spectroscopie à deux dimensions infrarouge et visible. J'ai montré que ce couplage est mesurable même sur de petites particules déposées, et qu'il se produit dans la zone spectrale d'existence du plasmon de surface (du vert au rouge). La comparaison avec une surface plane de platine et d'or m'a permis d'extraire de façon fine des facteurs d'amplification, qui correspondent à ce que prédit une modélisation simple de la plasmonique en jeu dans ces interfaces.

Title : Optical non linear response of molecules adsorbed on gold nanoparticles: the coupling to the surface plasmon resonance

Keywords : nonlinear optics, vibrational spectroscopy, plasmonics, sum frequency generation, surface functionalization

Abstract : Optical properties of metallic nanoparticles, exhibiting a surface plasmon resonance (SPR) in the visible range, are nowadays extensively used to detect and characterize chemical entities, either in solution or deposited on substrates (e.g. sensors). In this work, I have optimized the creation of interfaces composed of 15 nm in diameter gold nanoparticles on silicon and glass substrates after functionalization by silanes, and their chemical and optical characterization by linear and nonlinear optical methods. I have used UV-visible spectroscopy in reflection and transmission geometries, coupled to electronic and atomic force microscopies, with the help of simulations, to correlate the optical properties of the particles to their surface local density. Nonlinear sum frequency generation spectroscopy is able to probe the surface chemistry of both the particles and the substrate, through a local amplification of optical processes due to the excitation of the SPR. After showing that the latter does indeed amplify the low intensity

molecular SFG signals from the silane layer, I have revealed the presence, in the organic layer, of unreacted methyl groups arising from an incomplete silanization, evidenced the link between plasmonic and chemical stability in time and laser irradiation, finely assessed the quality of surface functionalization of the particles by thiols, and established the linear relationship between linear and nonlinear optical responses at the surface. Finally, I have directly studied the amplification process itself by coupling to the SPR through two-dimensional spectroscopic studies in the visible and infrared ranges. I have shown that the coupling is indeed measurable, even on small deposited particles, and that it happens in the spectral range where the surface plasmon exists (from green to red). A comparison to flat platinum and gold surfaces leads to a fine estimation of amplification factors, which corresponds to the prediction of a simple model for the plasmonic processes at such interfaces.

